

**И. Б. ПОЛОВОВ
А. В. АБРАМОВ
Р. В. КАМАЛОВ**

ЯДЕРНО-ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТОРИЯ

Учебное пособие



Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

И. Б. Половов, А. В. Абрамов, Р. В. Камалов

ЯДЕРНО-ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТОРИЯ

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета для студентов вуза,
обучающихся по направлениям подготовки:
18.03.01, 18.04.01 — Химическая технология,
18.05.02 — Химическая технология материалов
современной энергетики

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2019

УДК 539.1:669.298(075.8)

ББК 22.383+24.124я73

П49

Рецензенты:

ведущий научный сотрудник лаборатории радиохимии Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, д-р хим. наук, проф. РАН *А. В. Новоселова*;

кафедра физико-химической технологии защиты биосферы Уральского государственного лесотехнического университета (завкафедрой доц., д-р хим. наук *И. Г. Первова*

Научный редактор — проф., д-р хим. наук *О. И. Ребрин*

Половов, И. Б.

П49 Ядерно-химическая технология тория : учеб. пособие / И. Б. Половов, А. В. Абрамов, Р. В. Камалов ; Мин-во науки и высш. обр. РФ. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 143, [1] с.
ISBN 978-5-7996-2774-4

Учебное пособие содержит описание физико-химических, радиоактивных, механических и коррозионных свойств тория и его соединений, областей применения тория, сырьевых источников тория, методов их добычи и переработки, способов получения чистых соединений и металлического тория. В пособии описаны технологии производства ядерного топлива на основе оксида тория и других его соединений.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 18.03.01, 18.04.01 — Химическая технология, 18.05.02 — Химическая технология материалов современной энергетики.

Библиогр.: 23 назв. Рис. 37. Табл. 12.

УДК 539.1:669.298(075.8)

ББК 22.383+24.124я73

ISBN 978-5-7996-2774-4

© Уральский федеральный
университет, 2019

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время ядерная энергия является преимущественным источником «зеленой» электроэнергии, способным к значительному наращиванию своих мощностей. Современная атомная энергетика ориентирована на урановый и, в меньшей степени, на уран-плутониевый ядерно-топливные циклы (ЯТЦ). Однако запасы урана (особенно в Российской Федерации) весьма ограничены, что обуславливает необходимость проработки вопросов по переходу на ториевый ЯТЦ, обладающий рядом дополнительных преимуществ. Задача практического воплощения этого цикла в жизнь решается в ряде стран, например в Индии, и входит в стратегический план работ государственной корпорации по атомной энергии «Росатом». Развитие данного направления невозможно без разработки способов производства торийсодержащего ядерного топлива, что в свою очередь обуславливает необходимость совершенствования технологий добычи и переработки ториевых руд и концентратов.

В представленном учебном пособии детально описаны области применения ториевой продукции, физико-химические свойства тория и его соединений, основные черты геохимии тория и методы обогащения его руд, особенности химической технологии тория и процессов, связанных с получением и рафинированием металла. На основании обзора научной и патентной литературы в настоящей работе значительно расширены разделы по переработке монацитовых концентратов и получению чистых соединений тория. В пособии представлено современное состояние ториевого рынка и впервые обобщены способы получения ядерного топлива на основе ThO_2 и некоторых других ториевых соединений. Рассмотрены перспективы развития ториевого ЯТЦ и показаны сдерживающие факторы внедрения подобных технологий.

Учебное пособие написано для студентов и аспирантов вузов, но оно может служить и руководством для молодых инженеров-производственников, и справочником для научных работников, занимающихся вопросами химии и технологии тория, а также производства ядерного топлива.

1. ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ТОРИЯ И ЕГО МЕСТО В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ

В настоящее время в России и мире сохраняется постоянный интерес к торию и его соединениям, что обусловлено возможностью использования тория в атомной промышленности. Поиск эффективных путей вовлечения ториевых ресурсов в ядерную энергетику будущего связан с созданием новых и модернизацией существующих конструкций атомных реакторов, разработкой и внедрением ториевого ЯТЦ. Последний пункт включает рассмотрение вопросов добычи и переработки ториевого сырья, производства высокочистых соединений тория и ядерного горючего на их основе, а также возможности переработки торийсодержащего облученного ядерного топлива (ОЯТ). В основе ядерно-химической технологии тория лежат процессы обогащения ториевых руд, производства концентратов, получения важнейших ториевых соединений, в том числе металлического тория. Характерные черты каждого из перечисленных переделов обусловлены особенностями физико-химического и геохимического поведения тория, совокупностью химических свойств его соединений. Важную роль в технологии тория играет его естественная радиоактивность, а возможность использования в атомной энергетике определяется ядерными свойствами изотопов тория.

Изучение свойств тория и его соединений проводится на протяжении уже почти двух веков. В 1815 г. шведский химик Йенс Якоб Берцелиус, анализируя минерал, обнаруженный в округе Фалюн (Швеция), выделил из него, как он предположил, оксид нового элемента, который был назван торием в честь непобедимого бога Тора из скандинавской мифологии. В своей работе, выпущенной в 1816 г. в пятом томе журнала «Afhandlingar», Й. Берцелиус описывает полученный оксид как «белое вещество, вскипающее при обработке кислотами и имеющее вязущий вкус».

Однако в 1824 г. Й. Берцелиус установил, что исходный минерал представлял собой фосфат иттриевых земель — «phosphorsyrad

ytterjord». Имея в виду близость геохимических свойств редкоземельных элементов (РЗЭ) и «настоящего» тория, можно предположить, что какое-то количество последнего все-таки содержалось в анализируемых шведским химиком образцах. Тем не менее, очевидно, что в данном случае Й. Берцелиусом была допущена серьезная ошибка. Впоследствии французский минералог Франсуа-Сюльпис Бедан назвал исследуемый минерал ксенотимом, что символизировало постигшую Берцелиуса неудачу (от греч.: $\kappa\epsilon\upsilon\omicron\varsigma$ — напрасный и $\tau\iota\varsigma\eta$ — слава).

Тем не менее, имя «торий» нашло себе хозяина. В 1828 г. пастор г. Бревика (Норвегия) Ханс Мортен Эсмарк во время охоты на уток на фьорде Лангесунд обнаружил в пегматитовых валунах вкрапления черного минерала. Нужно сказать, что преподобный Х. Эсмарк был весьма разносторонним человеком — он увлекался химией и минералогией, был экспертом по заболеваниям картофеля, впоследствии изобрел специальную печь для обжига известняка. Он показал найденный образец своему отцу Йенсу Эсмарку, который ранее был профессором Конгсбергской горной академии. Обнаруженный минерал не был похож на описанные ранее в литературе, поэтому отец и сын Эсмарки решили, что они нашли что-то новое. Эсмарк-старший послал образец минерала в Стокгольм Йенсу Якобу Берцелиусу.

В ходе химического анализа минерала Й. Берцелиус помимо небольшого количества типичных элементов (Ca, Fe, Mn, U, Pb, Sn, K, Al, Na) и примерно 19 % оксида кремния обнаружил в нем наличие 58 % оксида неизвестного металла. Берцелиусу Й. без значительных усилий удалось выделить основной компонент минерала. Исследовав выделенный оксид или, как тогда называли, «землю», шведский химик убедился, что это оксид нового элемента, к которому и перешло название «торий». В дополнение, он дал имя «торит» минералу, из которого был получен оксид тория. Помимо тория он содержал достаточно большое количество урана, так что его формула в настоящее время записывается как $(Th, U)SiO_4$.

Получить чистый металлический торий Й. Берцелиусу не удалось. Он пробовал восстанавливать калием и натрием простые и двойные фториды нового элемента и даже получил серый металлоподобный порошок, сильно загрязненный примесями. Относительно чистый металл был получен лишь в 1882 г. другим известным шведским химиком — первооткрывателем скандия Ларсом Фредериком Нильсоном. Способ

получения тория высокой чистоты, основанный на термическом разложении тетраиодида тория, был предложен голландскими химиками Антоном ван Аркелем и Яном де Буром в 1925 г. Сейчас этот процесс известен как метод иодидного рафинирования тория.

Еще одно важное событие в истории тория произошло в 1898 г., когда независимо друг от друга и практически одновременно Мария Склодовская—Кюри и немецкий ученый Герберт Шмидт обнаружили, что торий радиоактивен. Склодовская—Кюри отметила тогда же, что активность чистого тория даже выше активности урана. Именно радиоактивностью тория обусловлена ограниченность его использования в различных областях техники. Вместе с тем, на радиоактивных свойствах тория основан метод ядерной геохронологии для определения последовательности осуществления геологических событий.

Наибольший потенциал тория связан с возможностью его использования в атомной энергетике как сырья для получения первичного ядерного горючего. Под действием тепловых нейтронов торий может превращаться в делящийся материал — ^{233}U , в результате расщепления которого выделяется большое количество энергии и образуются дополнительные нейтроны. Последние, при соответствующей организации процесса, могут быть использованы для воспроизводства ^{233}U . Таким образом реализуется ториевый ядерно-топливный цикл (Г. Т. Сиборг, Л. Кацин). Если в качестве начальной топливной загрузки используют обогащенный уран, то такой ЯТЦ называют торий-урановым, а в случае инициирования реакции деления с помощью плутония — торий-плутониевым. Существуют варианты организации и торий-уран-плутониевого ЯТЦ.

Дискуссионным вопросом на протяжении долгого времени являлось положение тория в Периодической системе элементов (ПСЭ). Так, Дмитрий Иванович Менделеев относил его к группе «церитов», т. е. к редкоземельным элементам, с которыми торий имеет много общего и сопровождает их в природе. Действительно, ион тория близок по химическим свойствам к иону четырехвалентного церия. Минералы РЗЭ почти всегда содержат торий и даже служат источником его получения. Однако впоследствии из-за схожести химических свойств циркония, гафния и тория последний обычно относили к 4-й побочной группе Периодической системы. В начале XX в. торий в Периодической системе обычно располагали на месте резерфордия. Действительно, в водных растворах торий известен в одной степени окисления — «+4».

И только в 1945 г. благодаря развитию атомной физики, а также химии и технологии тория, урана и трансурановых элементов американский химик и физик-ядерщик Гленн Теодор Сиборг публично сформулировал гипотезу о создании в Периодической системе новой переходной группы элементов — актиноидов (актининов), подобной группе лантаноидов, в которой заполняется $5f$ -электронная орбиталь. К числу элементов этой группы были отнесены Th, Pa, U и трансурановые элементы. Однако у тория $5f$ -электроны отсутствуют, т. к. из-за близости энергий уровней $5f$ и $6d$ -орбитали электрон с f -орбитали переходит на d -орбиталь. В результате электронная конфигурация внешних уровней ($6d^2 7s^2$) тория аналогична элементам IV группы ПСЭ.

2. ПРИМЕНЕНИЕ ТОРИЯ

2.1. Неядерные области применения тория

Соединения тория оказались востребованными после того, как в 1886 г. австрийский химик Ауэр фон Вельсбах показал возможность их использования в качестве материала пропитки для сеток или, так называемых мантий, газонакалильных ламп. В конце XIX в. газовое освещение было распространено больше, чем электрическое. А. фон Вельсбах обнаружил, что при введении в газовое пламя некоторых редкоземельных оксидов или оксида тория интенсивность светового излучения многократно возрастает. Эта эмиссия связана с процессом возбуждения видимого спектра под действием тепла и ультрафиолетового излучения. Хотя чистый оксид церия преобразует ультрафиолетовый поток сгорающего газа в видимый свет более эффективно, чем ThO_2 , на практике он не используется, потому что при применении CeO_2 большая доля света испускается в ИК-области спектра, следствием чего является «охлаждение» газового пламени. В результате возбуждение оксида церия дает температуру газа пламени равную 1500°C , в то время как при использовании оксида тория возможно достичь 1930°C . В 1893 г. А. фон Вельсбах запатентовал обладающую повышенной световой эффективностью газонакалильную мантию, состоящую из 99 % ThO_2 и 1 % CeO_2 . На важность технологии по производству газонакалильных сеток указывает тот факт, что в начале XX в. производство колпачков описанной конструкции составляло около 300 млн штук. Поскольку каждая мантия содержала примерно 0,5 г оксида тория, можно рассчитать, что общемировое производство нитрата тория, которым пропитывали хлопковые сетки, превышало 300 т/год.

Однако в первой половине XX в. газовое освещение стало вытесняться электрическим и потребность в тории значительно сократилась. Тем не менее, в последние годы газонакалильные сетки вновь «вернулись к жизни». Для тех, кто длительно работает в полевых условиях, в экспедициях, а также для туристов выпускают газовые баллончики

с прикрепленной горелкой, в верхней части которой располагают газокалильный колпачок, экранированный стеклянным или пластиковым плафоном. Подобные источники света намного экономичнее электрических светильников такой же яркости, использующих батареи или аккумуляторы. В настоящее время нитратами тория и церия пропитывают не хлопок, а искусственную ткань (вискозу или целлюлозу). Затем в ходе ее последующей обработки аммиаком происходит закрепление образующихся гидроксидов тория и церия на волокне. Органический материал затем выжигают, а оставшуюся легкую сетку оксидов погружают в смесь коллодия, эфира, камфоры и касторового масла для придания ей прочности при последующей транспортировке. Современные газокалильные сетки позволяют достичь световой отдачи пропановых горелок до 3 лм/Вт, что сравнимо с эффективностью малогабаритных электрических ламп накаливания.

Вследствие того, что диоксид тория химически инертен, плавится при высокой температуре (3370 °С) и имеет низкую склонность к диссоциации, его можно использовать при производстве огнеупорных изделий. Весьма эффективным оказалось применение тиглей и керамики из ThO_2 в вакууме и окислительной атмосфере. Тем не менее, из-за относительно невысокой механической стойкости при высоких температурах и значительной растворимости во многих жидких металлах тигли из оксида тория большого распространения не получили.

Добавки ThO_2 к стеклу позволяли достичь чрезвычайно высоких показателей преломления и низкой дисперсии, что использовалось в различных оптических приборах и системах. Однако применение тория в этой области в настоящее время также исключено, поскольку оксиды редкоземельных металлов оказывают аналогичное действие и при этом не являются излучателями α -частиц.

В середине XX в. торий и его соединения использовали в качестве катализатора в химической промышленности (получение жидкого топлива, окисление аммиака до HNO_3 , гидрирование и дегидрирование углеводородов, получение бутилового спирта, бутадиена и т. д.). Для этих целей использовали как чистый оксид тория, так и его смеси с другими веществами, например, с оксидом алюминия. Металлический торий обладает высокими эмиссионными свойствами, поэтому он применялся в газоразрядных и некоторых других типах ламп в качестве электродного материала. Лампы с торийсодержащими электродами имели хорошие электрические характеристики и длительный

срок службы. В настоящее время вследствие радиоактивности применение диоксида тория в качестве катализатора и металлического тория как компонента ламп различных конструкций ограничено: в описанных областях торий и его соединения практически не используют.

Добавка 0,8–2 % ThO_2 к чистому вольфраму стабилизирует его структуру и повышает вибропрочность материала. Электроды из вольфрама, содержащие диоксид тория, характеризуются меньшей работой выхода электронов и большей стабильностью. Торируемые вольфрамовые электроды обладают высокой пропускной способностью и позволяют обеспечить получение пластичных и высокочистых сварных швов.

Торий может быть использован в качестве легирующего компонента при получении некоторых видов сплавов, используемых, в частности, в авиакосмической отрасли. Незначительные добавки тория к цирконийсодержащим магниевым сплавам придают им высокую прочность и повышенное сопротивление ползучести, улучшают их литейные свойства и облегчают свариваемость деталей, изготовленных из данных материалов. Содержание циркония в описанных сплавах постоянно и составляет 0,7 мас. %, а концентрация тория в зависимости от их марки варьируется от 1,0 до 3,3 мас. %. Добавка цинка (сплавы HZ32, ZH62) к магниевым сплавам, в состав которых входят торий и цирконий, позволяет еще больше повысить сопротивление ползучести. Введение серебра (QH21) приводит к улучшению механических свойств материала, т. к. повышается предел прочности и предел текучести. В период с 1973 по 1983 гг. примерно 4–5 т/год тория использовалось для производства магниевых сплавов, востребованных, в основном, в аэрокосмической промышленности. В последующие годы было показано, что микроструктура сплавов марки «НК» (магний-торий-цирконий) аналогична системам «магний-редкоземельные металлы-цирконий», поэтому в настоящее время последние практически вытеснили торийсодержащие продукты. Замена тория на иттрий в композициях, содержащих цинк и серебро, также практически не ухудшает совокупность их свойств, поэтому в XXI в. производство торийсодержащих сплавов было остановлено. Более того, поскольку при содержании тория в каких-либо системах более 2 мас. % их считают радиоактивными материалами, применение торий-магниевых сплавов в будущем признано нерациональным — использование данных композиций связано с рядом ограничений, обусловленных существующими нормами радиационной безопасности.

Тем не менее, в настоящее время торийсодержащие сплавы и торированные электроды для высокотемпературной сварки весьма активно применяются в различных областях техники. Однако из-за натуральной радиоактивности тория наблюдается перманентное замещение ториевых материалов новыми более безопасными композициями.

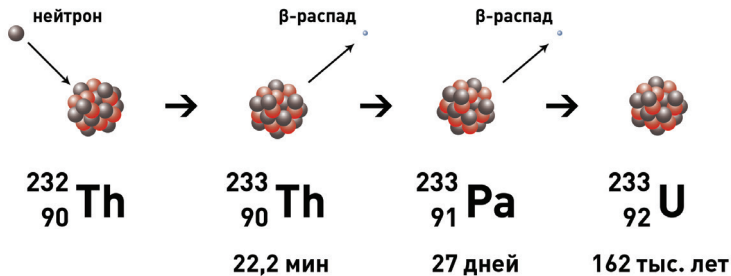
В заключение необходимо подчеркнуть, что наибольшее внимание к торию было обращено в связи с развитием атомной энергетики, как материала для производства ядерного топлива.

2.2. Торий как ядерное горючее

Торий в отличие от урана и плутония сам не является делящимся материалом. Однако при воздействии на природный торий (состоящий, в основном, из изотопа ^{232}Th) тепловых нейтронов происходит цепочка ядерных превращений, в результате которых происходит образование относительно долгоживущего изотопа ^{233}U . Последний способен к делению под влиянием тепловых нейтронов. В этом и заключается основная ценность тория как источника пополнения мировых запасов ядерного топлива.

При взаимодействии природного изотопа ^{232}Th с тепловыми нейтронами образуется его неустойчивый изотоп ^{233}Th , который претерпевает β -распад ($T_{1/2} = 22,2$ мин) с образованием изотопа протактиния ^{233}Pa , период полураспада которого составляет 27 дней, в результате чего получается делящийся изотоп урана — ^{233}U .

Ядерную реакцию образования ^{233}U можно представить в виде



Нейтроны, необходимые для инициирования данной цепочки радиоактивных превращений, образуются в ходе деления специально

введенного стандартного ядерного горючего (^{235}U или ^{239}Pu). Таким образом, торий является источником так называемого «вторичного» ядерного топлива. В ядерных реакторах может быть использован как металлический торий, так и его сплавы, интерметаллические соединения тория, а также его оксид. В любом случае необходима добавка к ториевому топливу делящегося вещества. Возможна организация последующей переработки облученного отработанного торийсодержащего топлива с целью возвращения тория и образовавшегося ^{233}U в ядерно-топливный цикл.

На рис. 1 представлено схематическое сравнение основных цепочек ядерных превращений в ториевом и урановом топливных циклах. Видно, что они весьма схожи: ^{232}Th , как и ^{238}U , является сырьевым нуклидом, необходимым для воспроизводства делящихся ^{233}U и ^{239}Pu .

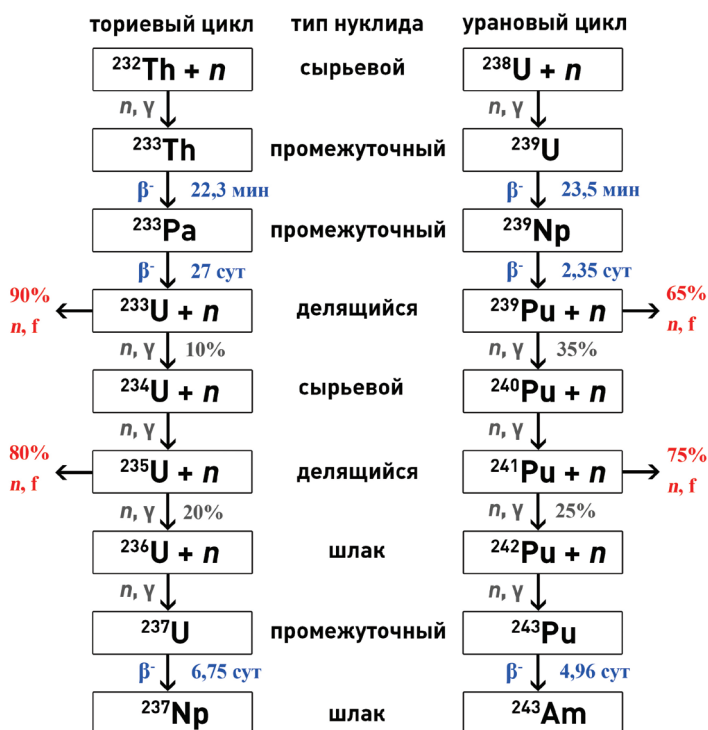


Рис. 1. Накопление изотопов в ториевом и урановом топливных циклах (процентное отношение процессов деления и захвата приведено для тепловых нейтронов, для β -распадов приведены значения периодов полураспада)

Однако существуют важные различия в значениях нейтронных сечений, ядерных констант и скоростей распада для различных элементов. Природный торий в отличие от урана состоит практически на 100 % из одного изотопа ^{232}Th . Промежуточный продукт распада ^{233}Pa имеет существенно больший период полураспада по сравнению с аналогом в урановом цикле (^{239}Np). При взаимодействии с нейтронами примерно 90 % ядер ^{233}U делится, а оставшаяся часть захватывает нейтроны, переходя в ^{234}U . Последующая цепочка захватов нейтронов в ториевом ЯТЦ приводит к образованию существенно меньшего количества трансурановых элементов по сравнению с урановым циклом.

В табл. 1 приведены ядерно-физические свойства делящихся изотопов урана и плутония для энергии нейтронов 0,0252 эВ (тепловые нейтроны) и 1 МэВ (быстрые нейтроны). Важнейшее значение имеют сечение деления при данной энергии нейтронов и среднее число нейтронов, выделяющихся в одном акте деления. Можно видеть, что в области низких энергий среднее число нейтронов на одно поглощение $\nu_{\text{эф}}$ для ^{233}U является наибольшим из всех делящихся нуклидов. Значение $\nu_{\text{эф}}$ для ^{233}U превосходит таковое для ^{235}U во всем диапазоне энергий нейтронов, представляющем интерес, а для ^{239}Pu — при энергиях ниже 30 кэВ (см. рис. 2).

Указанный характер поведения $\nu_{\text{эф}}$ обуславливает соотношение значений коэффициентов воспроизводства ядерного топлива (КВ) для ядерных реакторов различного типа в ториевом и урановом топливном цикле. Как известно, максимально возможное значение КВ без учета размножения нейтронов в сырьевом материале (тории или ^{238}U), непроизводительных потерь нейтронов и утечки определяется величиной $\text{КВ}_{\text{max}} = \nu_{\text{эф}} - 1$. Очевидно, что условию принципиальной возможности расширенного воспроизводства ядерного топлива ($\text{КВ} > 1$) соответствует $\nu_{\text{эф}} > 2$. Наибольшим значением КВ для тепловых нейтронов обладает ^{233}U , что обуславливает максимум эффективности использования тепловых нейтронов в атомном реакторе. Кроме этого, ^{233}U среди делящихся нуклидов обладает наименьшим сечением захвата тепловых нейтронов при сравнимом с ^{235}U и ^{239}Pu сечением деления (табл. 1). В области высоких энергий нейтронов значение $\nu_{\text{эф}}$ для ^{239}Pu превосходит число нейтронов на одно поглощение для ^{233}U и ^{235}U , т. е. для быстрых реакторов наиболее высокое значение КВ достигается в уран-плутониевом цикле.

Таблица 1

Ядерные константы делящихся нуклидов

Свойство	^{233}U		^{235}U		^{239}Pu	
	т. н.*	б. н.*	т. н.	б. н.	т. н.	б. н.
Сечение деления, барн	531	2,0	580	1,3	742	1,6
Сечение захвата, барн	47	0,1	98	0,1	271	0,1
Число нейтронов на 1 акт деления, шт.	2,5	2,8	2,4	2,8	2,9	3,2
Число нейтронов на 1 поглощение нейтронов, шт.	2,3	2,7	2,1	2,6	2,1	3,2

*т. н. — тепловые нейтроны; б. н. — быстрые нейтроны

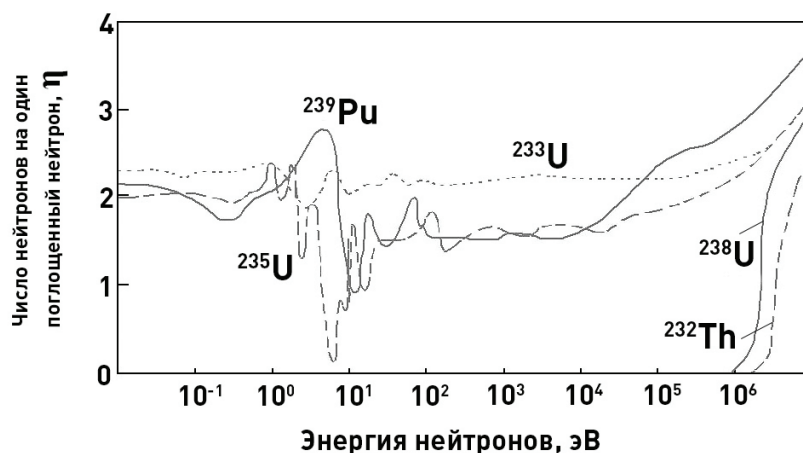


Рис. 2. Зависимость среднего числа нейтронов на одно поглощение от энергии для основных делящихся нуклидов [23]

Характеристики ядерных реакторов в ториевом и урановом топливных циклах в значительной мере определяются также и ядерно-физическими параметрами сырьевых материалов — тория и ^{238}U (табл. 2). Как можно видеть, тепловое сечение захвата в тории значительно выше, чем для ^{238}U , в то время как значения сечения захвата в резонансной области нейтронного спектра большей частью ниже для тория. В области быстрых нейтронов торий характеризуется более высоким сечением захвата (табл. 2). Из представленных данных можно видеть,

что торий является лучшим сырьевым материалом по сравнению с ^{238}U для реакторов на тепловых нейтронах, что указывает на большую привлекательность торий-уранового «вторичного» топлива по сравнению с уран-плутониевым.

Таблица 2

Ядерные константы нуклидов-размножителей

Свойство	^{232}Th		^{238}U	
	т. н.	б. н.	т. н.	б. н.
Сечение деления, барн	—	0,08	—	0,31
Сечение захвата, барн	7,6	0,2	2,7	0,14
Число нейтронов на 1 акт деления, шт	—	2,3	—	2,75
Резонансный интеграл поглощения (для бесконечного разбавления), барн	85		270	

Таким образом, можно сделать вывод, что с точки зрения нейтронного баланса и ядерно-физических свойств реактор на тепловых нейтронах и ^{233}U наиболее интересен.

Кроме ядерных свойств, в пользу ториевого топлива на основе ThO_2 свидетельствуют следующие положения.

- Большее распространение тория — концентрация тория в природе в среднем в 3—4 раза выше, чем урана; в ряде стран имеются разведанные и доступные месторождения торийсодержащих руд. Таким образом, разработка ториевого ЯТЦ диверсифицирует сырьевые риски и обеспечивает устойчивое развитие атомной энергетики.
- Диоксид тория является более стабильным соединением, чем UO_2 , а также обладает более высокой радиационной стойкостью. Скорость выделения газообразных продуктов деления в топливе, содержащем ThO_2 , на порядок ниже, чем в урановом, что уменьшает вероятность распухания топливных элементов. Диоксид тория обладает лучшими теплофизическими свойствами, т. к. его теплопроводность на 1,6 % при 100 °С и на 10 % при 1000 °С выше теплопроводности диоксида урана, а коэффициент линейного расширения у ThO_2 на 10 % ниже, чем у UO_2 .

- ThO_2 представляет собой стабильный оксид и, в отличие от UO_2 , он не окисляется. В результате упрощаются операции долговременного хранения и переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ).
- Использование ториевого топлива и ториевого ЯТЦ является гарантией нераспространения ядерных материалов. Причина этого — образование в ходе кампании ^{232}U по реакциям типа $(n, 2n)$ с ^{232}Th , ^{233}Pa и ^{233}U . Период полураспада ^{232}U составляет всего 73,6 г., его дочерние продукты также характеризуются очень малым временем существования, а некоторые из них, в частности ^{212}Bi и ^{208}Tl , испускают высокоэнергетическое γ -излучение (0,7–1,8 МэВ и 2,615 МэВ соответственно). По этой причине извлечь ^{233}U из облученного ториевого топлива, содержащего изотоп ^{232}U , без специального оборудования (горячие камеры, манипуляторы и т. п.) невозможно. Кроме этого, присутствие высокоактивных γ -излучателей в ториевом топливе позволяет легко определить продукты, содержащие ^{233}U .
- Для утилизации оружейного или гражданского плутония открытый ЯТЦ с топливом типа $(\text{Th}, \text{Pu})\text{O}_2$ является более перспективным по сравнению с использованием уран-плутониевого топлива. Дело в том, что при использовании смеси оксидов тория и плутония наработки плутония не происходит, а наличие ^{232}U в облученном материале гарантирует режим нераспространения ядерных материалов.
- В случае реализации ториевого ЯТЦ в ходе кампании образуется значительно меньшее количество высокоактивных нептуния и трансплутониевых элементов (Am , Cm), за счет чего облегчаются операции обращения и переработки ОЯТ. В случае, если в ходе переработки будут удалены уран и протактиний, оставшиеся продукты деления и трансурановые элементы будут радиотоксичны на протяжении 10 000 лет, в то время как при использовании уран-плутониевого топлива радиотоксичность ОЯТ будет сохраняться более чем 100 000 лет.

Тем не менее, существуют определенные проблемы при использовании тория в качестве ядерного горючего.

- Отсутствие ^{233}U в природе. В связи с этим возникает необходимость разработки специальной конструкции реактора, предусматривающей получение ^{233}U из ^{232}Th , или организации переработки торийсодержащего ОЯТ с целью извлечения ^{233}U .

- Температура плавления ThO_2 (3350°C) значительно выше, чем у UO_2 (2800°C). В результате для производства топлива из диоксида тория или его смесей с UO_2 или PuO_2 необходимы более высокие температуры спекания ($>2000^\circ\text{C}$). Введение специальных добавок, облегчающих процесс спекания (CaO , MgO , Nb_2O_5 и т. п.), необходимо для достижения требуемой плотности топливных таблеток в ходе спекания при меньших температурах.
- Топливо на основе ThO_2 является относительно инертным и в отличие от UO_2 и $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ не растворяется в концентрированной азотной кислоте. Добавка небольших количеств HF к концентрированной HNO_3 приводит к коррозии оборудования и трубопроводов из нержавеющей стали на заводах по переработке ОЯТ. Проблема коррозии может быть сведена к минимуму за счет добавки нитрата алюминия. Для переработки торийсодержащего топлива требуется длительная обработка кипящим раствором THOREX , в состав которого входит HNO_3 (13 моль/л), HF (0,05 моль/л) и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (0,1 моль/л), при 120°C .
- Доля запаздывающих нейтронов в ториевом цикле меньше, чем при использовании ^{235}U . Это обуславливает большую сложность управления ядерным реактором. Однако в настоящее время накоплен достаточно большой опыт работы с плутонийсодержащим топливом, а доля запаздывающих нейтронов в случае ^{239}Pu даже немного ниже, чем при делении ^{233}U .
- В цепочке превращения ^{232}Th в ^{233}U образуется промежуточный продукт ^{233}Pa с $T_{1/2}=27$ дней, что в 10 раз больше, чем у ^{239}Np , являющимся интермедиантом при производстве ^{239}Pu из ^{238}U . ^{233}Pa может поглощать нейтроны, в результате чего значительно осложнен перезапуск реактора, и требуется больший период охлаждения топливных сборок для завершения распада ^{233}Pa в ^{233}U . В ходе переработки торийсодержащего топлива необходимо извлекать протактиний перед выделением ^{233}U и тория.
- В ториевом реакторе в ходе кампании возможно образование ^{232}U (см. рис. 3). В ходе цепочки распада ^{232}U помимо высокоактивных изотопов радия, радона и полония образуется ^{208}Tl с очень жестким γ -излучением (до 85 % общей энергии распада). В результате наблюдается значительный рост радиационного фона при хранении торийсодержащего топлива или выделенного ^{233}U ,

что обуславливает необходимость организации автоматизированных дистанционных процессов переработки ториевого ОЯТ и производства топлива, содержащего ^{233}U , в горячих камерах с серьезной защитой.

- Опыт работы по ториевому ЯТЦ весьма ограничен по сравнению с использованием топлива на основе UO_2 и $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$. Следствием этого является необходимость тщательной проработки различных технических вопросов перед коммерческим внедрением технологий ториевого цикла, требующих значительных инвестиций.

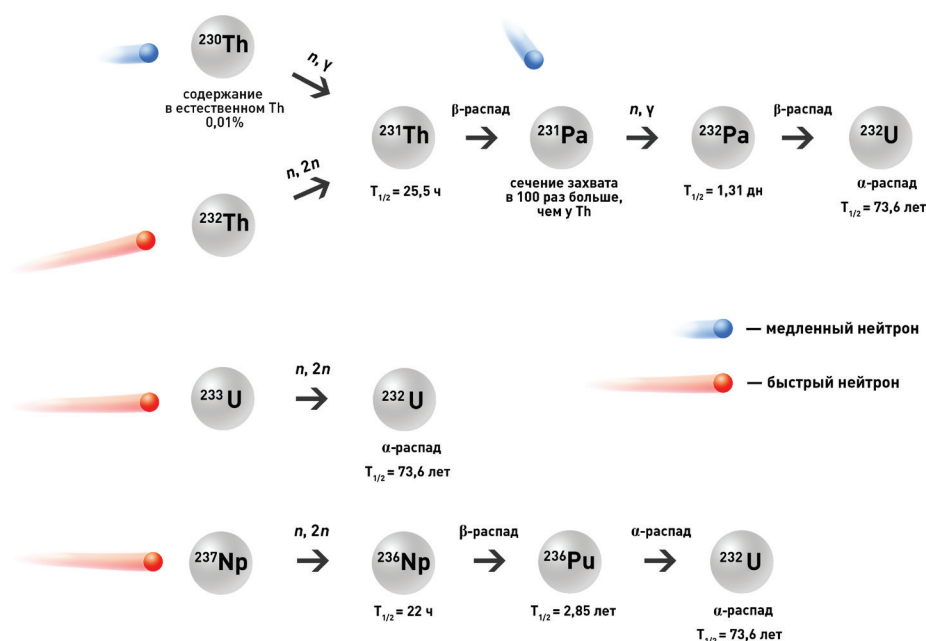


Рис. 3. Возможности образования ^{233}U в ядерном реакторе

Попытки использовать торий и его соединения в качестве ядерного топлива для атомных реакторов начались с середины 50-х г. XX в. Созданные до настоящего времени полупромышленные ториевые реакторы работали на смешанном урановом или ураново-плутониевом топливе. В экспериментальных, демонстрационных, энергетических реакторах, небольшой мощности, с торий-урановым циклом в качестве горючего были апробированы: раствор уранилсульфата в тяжелой воде; уран, растворенный в висмуте; ^{235}U , легированный цирконием; ^{235}U , легированный торием; ^{233}U , нарабатанный в отдельном реакторе.

В частности, первый в мире невоенный энергетический реактор мощностью 5 МВт Sodium Reactor Experiment (SRE) в Санта-Сусане (Калифорния, США) работал с 1957 по 1964 гг. с использованием торийсодержащего топлива. В данном реакторе роль теплоносителя выполнял жидкий натрий, замедлителя — графит. В первом контуре установки проходила утилизация урана, во втором — сплава уран-торий, в третьем — карбида урана. Кроме того, в первых стационарных энергетических реакторах, охлаждаемых водой под давлением (тип APS-1, Обнинск, СССР, мощность — 5 МВт, начало работы — июнь 1954 г. и тип PWR, Шиппингпорт, США, мощность — 60 МВт, начало работы — декабрь 1957 г.), топливо $\text{UO}_2\text{—ThO}_2$ применялось с целью увеличения коэффициента конверсии. В реакторе в Шиппингпорте в качестве иницилирующего материала применяли как ^{235}U , так и плутоний. Концепция легководного реактора-размножителя, работающего на ториевом топливе, так же была апробирована на данной электростанции с 1977 по 1982 гг.

Легководный реактор мощностью 15,1 МВт Indian Point-1 типа PWR в Индиан-Пойнт (штат Нью-Йорк, США) начал работу в 1963 г. Впервые в данном типе реактора в качестве источника нуклида-размножителя использовался оксид тория, а в качестве нейтронного источника — диоксид урана со степенью обогащения 93 %. Была показана возможность эффективной и быстрой конверсии тория в ^{233}U . Опыт работы был признан удовлетворительным после достижения степени выгорания 40 МВт·сут/кг ($\text{U} + \text{Th}$).

60-мегаваттный реактор на кипящей воде (BWR) Lingen (Германия) использовался для утилизации Th/Pu-тепловыделяющих сборок.

2.2.1. Тяжеловодные реакторы с ториевым топливом

Реакторы, в которых замедлителем является тяжелая вода, наиболее активно разрабатывались в Канаде — тип CANDU (Canadian Deuterium Uranium). Тяжелая вода является прекрасным замедляющим материалом благодаря небольшому сечению захвата нейтронов, способствуя улучшению баланса нейтронов в реакторах на тепловых нейтронах, тем самым позволяя канадским энергетическим тяжеловодным реакторам CANDU работать на топливных загрузках из природного урана.

К настоящему времени реакторы CANDU могут считаться в достаточной мере апробированными и зарекомендовавшими себя как

надежные электрические системы. Переход к ториевому циклу для тяжеловодных реакторов связан с потерей практически основного преимущества этих реакторов — возможности работать на природном уране. Однако тяжеловодные реакторы на природном уране характеризуются относительно низкой глубиной выгорания ($7 \text{ МВт} \cdot \text{сут/кг U}$). В этой связи предложено использовать в качестве топлива слабообогащенный уран (до $1\text{--}1,2\%$), что позволяет достичь глубины выгорания до $15\text{--}20 \text{ МВт} \cdot \text{сут/кг U}$ и существенно снизить интегральную потребность в природном уране. Ценность данной экономии еще более возрастает, т. к. неизбежной тенденцией развития ядерной энергетики является рост стоимости природного урана. Поскольку основное улучшение характеристик тяжеловодных реакторов в ториевом цикле связано именно с возможностью существенного сокращения природного урана, указанная тенденция стимулирует применение реакторов CANDU в ториевом ЯТЦ.

Практический интерес к использованию ^{233}U — ^{232}Th топлива в CANDU был обусловлен, в первую очередь, теоретическим обоснованием возможности достигнуть в тяжеловодных реакторах на тепловых нейтронах околобридерных режимов (вплоть до циклов с самообеспечением топливом). Но и без самовоспроизводства CANDU, в силу своих особенностей, является практически идеальным ядерным реактором для использования ториевого топлива. Поэтому в Канаде в направлении исследования возможностей применения ториевого топливного цикла был выполнен большой объем экспериментов. В настоящее время подобная работа интенсивно ведется в Индии.

Для использования в CANDU были изучены открытый топливный цикл и два топливных цикла, предполагавшие переработку выгоревшего топлива: топливный цикл с самообеспечением топливом (SSET) и цикл с высоким выгоранием топлива.

В SSET-цикле содержание ^{233}U в выгоревшем топливе первой загрузки таково, что его достаточно для обогащения следующей топливной загрузки. Таким образом, дальнейшая работа реактора не требует дополнительного обогащения топлива (например, по ^{235}U). Важно отметить, что в стандартной конструкции CANDU режим самообеспечения достигнуть невозможно из-за большого паразитного поглощения нейтронов в нетопливных материалах. Для улучшения баланса нейтронов могут быть использованы следующие способы:

- уменьшение энергонапряженности топлива на 20 %, что снижает потери нейтронов в ^{233}U ;
- повышение степени очистки тяжелой воды с 99,75 до 99,95 % по D_2O ;
- удаление из активной зоны стержней, предназначенных для компенсации отравления ксеноном;
- снижение потерь ядерного топлива в процессе его переработки до 0,5 %;
- замена циркониевых сплавов (устранение изотопа ^{91}Zr с высоким сечением поглощения нейтронов).

Оценки показали, что в случае реализации первых четырех способов переход к режиму самообеспечения достигается при выгорании топлива 5 МВт·сут/кг (Th+U). В случае удаления из циркониевых сплавов изотопа ^{91}Zr глубина выгорания в режимах самообеспечения топливом может достигать 10–15 МВт·сут/кг (Th+U). Однако последующие исследования показали, что подобная модернизация экономически невыгодна.

Стратегия циклов с высоким выгоранием топлива в принципе схожа с использованием U–Pu топливного цикла в легководных реакторах. Из-за высокого в сравнении с ураном сечения захвата в тории требуется более высокое обогащение начальной ториевой топливной загрузки. Т. к. в этом топливе коэффициент конверсии выше, то изменение реактивности во времени меньше. И, следовательно, стартуя с более высоким обогащением начальной топливной загрузки, достигают режима выгорания, при котором накопленный ^{233}U позволяет реактору работать дольше. Согласно расчетным оценкам требуемое содержание накопленного ^{233}U равно примерно 2 %, тогда как обогащение начальной загрузки должно составлять 2,4 %. В этом случае достигается глубина выгорания топлива 50 МВт·сут/кг (Th+U) в сравнении с 40 МВт·сут/кг U для эквивалентного уранового цикла.

В случае большего начального обогащения (с целью дальнейшего повышения глубины выгорания) увеличение содержания накопленного ^{233}U не дает выигрыша, т. к. резко возрастает паразитное поглощение нейтронов в продуктах деления.

Применительно к использованию в реакторах типа CANDU также исследовался открытый топливный ториевый цикл. В этом цикле слабообогащенное урановое топливо и торий размещаются отдельно

в различные каналы, чтобы можно было обеспечить различную энергонапряженность топлива. Урановое топливо в этом случае выгорает и перегружается быстрее. Расчеты показывают, что потери в выгорании уранового топлива успешно компенсируются большим выгоранием ториевого топлива. Экономические показатели этого цикла схожи и могут даже превосходить аналогичные показатели для чистого уранового топливного цикла. Открытый цикл после детальной проработки может быть рассмотрен для использования в тяжеловодных реакторах на ближайшую перспективу.

Также был разработан альтернативный способ, идея которого заключается в размещении в ряде каналов топливных сборок, в состав которых входит и торий, и слабообогащенный уран. Пример такой «смешанной» сборки показан на рис. 4. В ней восемь топливных элементов, содержащих диоксид тория, окружены двумя кольцами «ведущих» стержней на основе низкообогащенного урана. Использование «смешанных» сборок позволяет безопасно утилизировать торий в существующих тяжеловодных реакторах без какого-то существенного изменения их конструкции. По сравнению с топливом на основе природного урана использование смешанного уран-ториевого топлива в реакторах CANDU позволяет более полно использовать уран и достичь более высокой степени выгорания топлива. Помимо этого, за счет введения торийсодержащих «смешанных» сборок регулируется нейтронный поток в активной зоне в начальный период работы ядерного реактора, в результате чего мощность реактора в этот промежуток также возрастает.

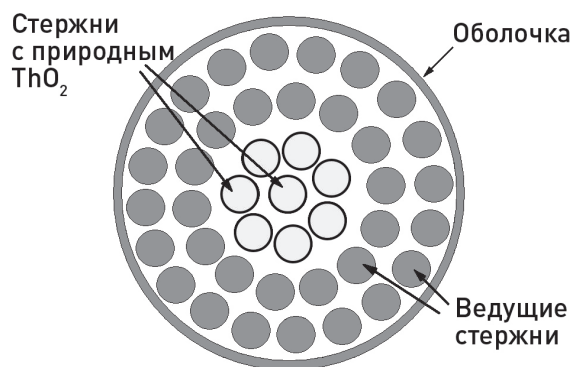


Рис. 4. Схема ториевой тепловыделяющей сборки для реактора CANDU [23]

Так, с целью повышения эффективности в блоки 1 и 2 АЭС в Какрапаре (Индия) было загружено 500 кг ториевого топлива. Первый блок АЭС в Какрапаре был первым в мире энергетическим тяжело-водным реактором, в котором для выравнивания мощности в активной зоне использовался не обедненный уран, а торий. Работая на ториевом топливе, 1-й блок вышел на полную мощность за 300 суток, а 2-й блок — за 100 суток. Применение «смешанных» топливных сборок апробировано в блоках 1 и 2 АЭС в реакторе Кайга и в блоках 2, 3 и 4 АЭС в реакторе Раджастан.

Также в Индии была разработана конструкция усовершенствованного реактора на тяжелой воде (АНWR) мощностью 920 МВт. В реакторе используется два типа топлива: $(\text{Th}, \text{Pu})\text{O}_2$ и $(\text{Th}, {}^{233}\text{U})\text{O}_2$ в оболочках, изготовленных из циркаллой-2. Около 75 % вырабатываемой в реакторе энергии приходится на торий. Замедлителем в АНWR является тяжелая вода, которая через теплообменник охлаждается обычной кипящей водой. Использование последней возможно благодаря тому, что сечение захвата тепловых нейтронов ${}^{232}\text{Th}$ (7,4 барн) в 3 раза больше, чем ${}^{238}\text{U}$ (2,7 барн). Удаление теплоты в режиме кипения предпочтительнее с точки зрения уменьшения количества теплоносителя и улучшения эффективности парового цикла. Возможности возникновения положительного коэффициента реактивности с использованием легководяного теплоносителя можно противостоять, уменьшая количество замедлителя или вводя в топливо выгорающий поглотитель (Dy_2O_3). Таким образом, конструкция реактора позволяет достичь отрицательного коэффициента реактивности, обуславливающего, в свою очередь, внутреннюю безопасность. Степень выгорания топлива в реакторе АНWR составляет 20–25 МВт·сут/кг $(\text{Th}+\text{U})$.

В дистанционирующей решетке активной зоны реактора АНWR (см. рис. 5) находится 500 отверстий, 452 из которых используются для тепловыделяющих сборок, 36 и 12 — для аварийных (заполненных карбидом бора B_4C) и контролирующих стержней соответственно.

Тепловыделяющие сборки длиной 10,5 м обеспечены верхним концевым подвесом. Каждая ТВС состоит из одиночной топливной сборки длиной 4,3 м и двух экранирующих сборок. Последние связаны друг с другом посредством соединительной/разъединительной муфты для простоты обслуживания.

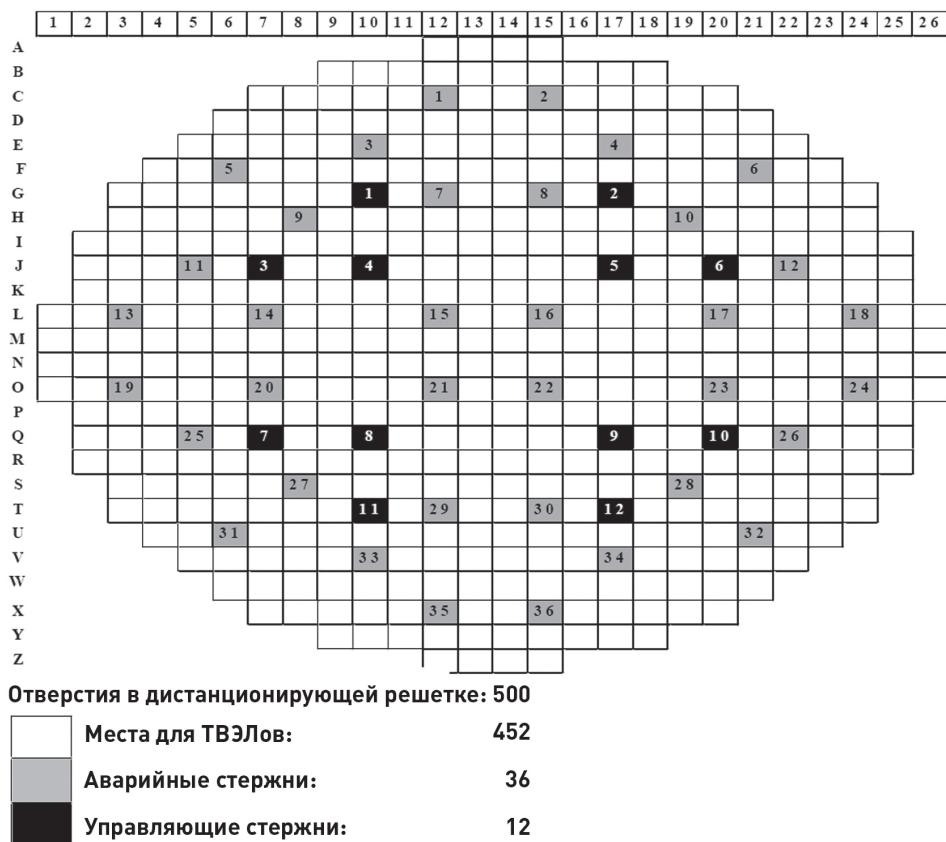


Рис. 5. Схема активной зоны реактора АНWR [23]

Тепловыделяющий кластер реактора АНWR (см. рис. 6) состоит из 54 трубок из циркалоя-2 с внешним диаметром 11,2 мм, толщиной стенок 0,6 мм и высотой столба таблеток 3500 мм. Тепловыделяющие элементы в кластере располагаются в виде трех концентрических колец из 12, 18 и 24 ТВЭЛов во внутреннем, среднем и внешнем сегментах соответственно (см. рис. 6).

В 24 элемента внешнего кольца загружены высокоплотные таблетки $(\text{Th}, \text{Pu})\text{O}_2$ с содержанием плутония 3,25 %. ТВЭЛы в среднем и внутреннем кольцах содержат высокоплотные таблетки из $(\text{Th}, {}^{233}\text{U})\text{O}_2$ с концентрацией ${}^{233}\text{U}$ 3,75 и 3 % соответственно. Внешний диаметр топливного кластера составляет 118 мм. Тепловыделяющие элементы соединены в кластер с помощью двух анкерных

плит и центрального стержня, связывающих эти панели между собой. По длине кластера расположено 6 упрочняющих распорок. Полный центральный стержень, содержащий выгорающий поглотитель $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$, также выполняет роль водораспыляющей трубки системы аварийного охлаждения активной зоны и связующего стержня в сборке. За счет введения оксида диспрозия удастся достичь отрицательных коэффициентов реактивности ядерно-энергетической установки.

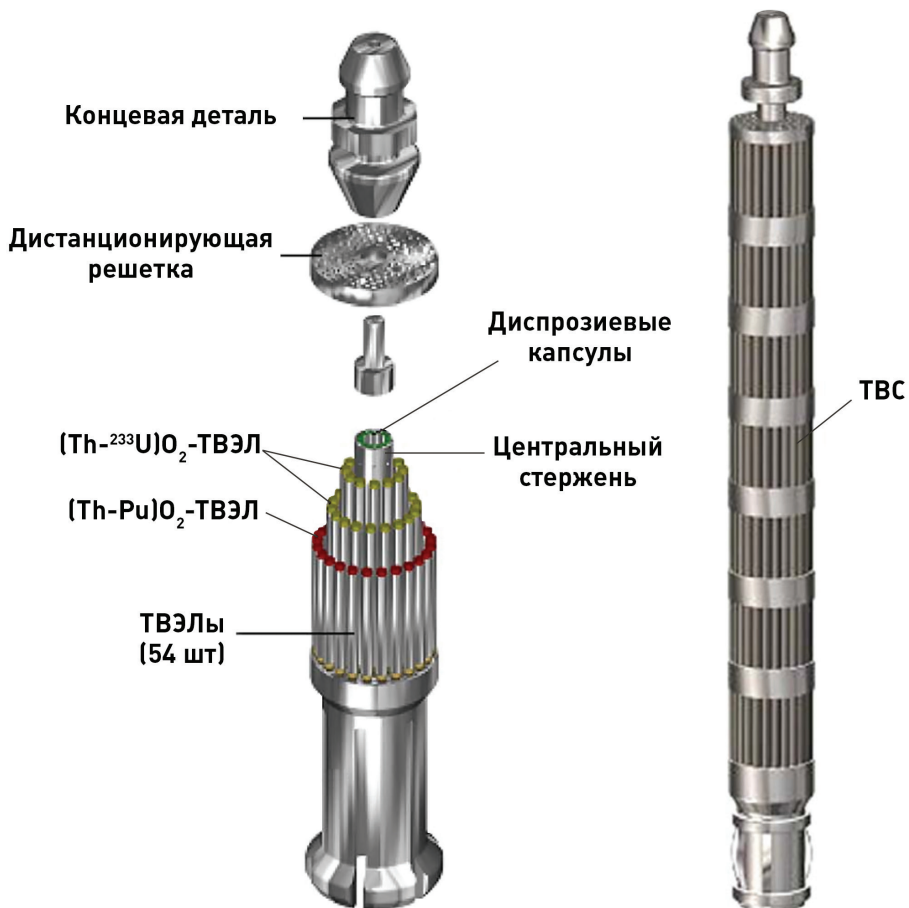


Рис. 6. Тепловыделяющий элемент для реактора АНWR¹

¹ Переведено с Trustourua : сайт. Перевод с англ. Камалова Р. В. URL: <http://www.trust.ua/news/71122-pervyj-torievyj-reaktor-v-mire-postroyat-v-indii.html> (дата обращения: 22.11.19).

2.2.2. Высокотемпературные газоохлаждаемые реакторы

Высокотемпературные газоохлаждаемые реакторы (HTGR, high-temperature gas-cooled reactor) являются единственным типом реакторов, который изначально проектировался под использование ториевого топлива. Максимальное по сравнению с другими делящимися нуклидами значение коэффициента воспроизводства для ^{233}U позволяет в HTGR достигнуть высокого уровня конверсии и, следовательно, лучше использовать природные топливные ресурсы в сравнении с урановым или уран-плутониевым топливными циклами. Но т. к. торий в сравнении с природным ураном не содержит делящихся компонентов и его сечение поглощения нейтронов более чем в 2 раза превышает аналогичное значение для ^{238}U , то в свежую загрузку ториевого топлива HTGR должен вводиться делящийся материал (^{235}U или Pu).

В высокотемпературных реакторах, рассчитанных на температуру 700–800 °С, используется гелиевое охлаждение, выбранное из-за химической инертности и хороших теплопроводных качеств гелия. Давление гелия составляет около 3–5 МПа. Топливные элементы таких реакторов представляют собой микросферы из карбида обогащенного урана и тория, покрытые плотным слоем пирографитового углерода, иногда с дополнительным покрытием из карбида кремния, которое служит для удержания газообразных продуктов деления. Эти микросферы внедряются в аморфный графит, формируя так называемые «компакты».

Необходимо отметить, что аналогичные ТВЭЛы для высокотемпературных графитовых реакторов можно изготавливать и из UO_2/ThO_2 -микросфер, что с учетом сложности переработки карбидов указывает на перспективы их применения.

В HTGR использовались ТВЭЛы двух типов: шестиугольные графитовые ТВЭЛы и графитовые шарики диаметром 60 мм, которые медленно опускались в активную зону реактора.

Первые опытные образцы высокотемпературных газоохлаждаемых ядерных установок мощностью в несколько мегаватт работали устойчиво, поэтому эти конструкции стали основой для дальнейших разработок.

- Экспериментальный реактор Dragon (20 МВт). Торийсодержащие топливные элементы с соотношением Th/(высокообогащенный U), равным 10 : 1, были апробированы в реакторе Dragon

в Уинфрите (Великобритания) в течение 741 дня. В реализации данного проекта с 1964 по 1973 гг. помимо Великобритании принимали участие Австрия, Дания, Норвегия, Швеция и Швейцария. Особенностью реактора являлось то, что торий-урановое топливо играло роль как делящегося материала, так и размножителя, в результате чего образующийся ^{233}U замещал ^{235}U примерно с той же скоростью, а отработанное топливо могло находиться в реакторе в течение 6 лет. Тепловыделяющими элементами в реакторе служили спеченные брикеты смесей карбидов урана и тория, заключенные в графитовые трубки, которые, в свою очередь, выполняли роль и оболочки, и замедлителя.

- Реактор Peach Bottom (40 МВт). Между 1967 и 1974 гг. в США функционировал высокотемпературный, охлаждаемый гелием реактор Peach Bottom типа HTGR мощностью 110 МВт с графитовым замедлителем. В данной установке также использовалось топливо на основе оксидов тория и высокообогащенного урана. Это был первый энергетический реактор типа HTGR.
- Реактор с засыпкой из шаровых тепловыделяющих элементов AVR (15 МВт). В период с 1967 по 1988 гг. экспериментальный реактор AVR (Aeitsgemeinschaft Versuchs Reaktor) в Юлихе (Германия) проработал с применением на 95 % торийсодержащего топлива (в виде $\text{ThO}_2\text{--UO}_2$ и $\text{ThC}_2\text{--UC}_2$, соотношение 5 : 1) в течение 750 недель. Используемое топливо представляло собой несколько тысяч шарообразных топливных элементов. За время работы было использовано около 1360 кг тория, смешанного с высокообогащенным ураном. Максимально достигнутая величина выгорания составила 150 МВт·сут/кг (Th+U).
- Ядерно-энергетическая установка UNTREX (3 МВт). Высокотемпературный, охлаждаемый гелием реактор UNTREX проработал на ториевом топливе в Лос-Аламосе (США) с 1966 по 1970 гг. Он не вырабатывал электрическую энергию, а служил для демонстрации возможности работы при экстремально высоких температурах теплоносителя (1300 °C).

Вдохновленные этими результатами компании General Atomics и Siemens экстраполировали конструкции своих реакторов Peach Bottom и AVR для строительства энергетических реакторов мощностью 300 МВт, соответственно Fort St Vrain (1976–1989 гг.) и THTR (1985–1989 гг.).

Энергетический реактор THTR мощностью 300 МВт в Германии был разработан на основе концепции установки AVR и функционировал в период между 1983 и 1989 гг. В него было загружено 674 000 шарообразных элементов, более половины из которых содержали топливо на основе тория и высокообогащенного урана (остальная часть представляла собой графитовый замедлитель и некоторое количество поглотителей нейтронов). Ядерное горючее постоянно рециркулировало и перерабатывалось при каждой новой загрузке. В среднем топливо проходило 6 раз через сердцевину реактора. Производство ядерного топлива было организовано в промышленном масштабе.

Единственной промышленной ядерно-энергетической установкой с ториевым топливом в США являлся высокотемпературный (1300 °C) газоохлаждаемый с графитовым замедлителем реактор Fort St Vrain, который функционировал с 1976 по 1989 гг. Топливо представляло собой микросферы из карбида тория и смеси карбидов высокообогащенного по ^{235}U и Th, обеспечивая работу с проектной мощностью 842 МВт (330 МВт электрических). Для удержания продуктов деления топливо было покрыто слоями карбида кремния и пиролитическим графитом. ТВЭЛы имели форму шестигранных колонн («призм»). За более чем 6 лет работы реактора было использовано в качестве топлива почти 25 тонн тория, достигнутая степень выгорания составила 170 МВт·сут/кг (Th+U).

К сожалению, эти промышленные образцы конструировались слишком быстро и поэтому страдали от серьезных аварийных ситуаций, обусловленных технологическими ошибками, возникшими в то время, когда ядерная энергетика стала объектом нападок экологов при поддержке представителей угольной и нефтяной промышленности.

Важно отметить, что эти технические неудачи не повлияли на ядерно-теоретическую концепцию самих конструкций реакторов, способных обеспечить высокий уровень выгорания, которые можно использовать в качестве «конверторов» для производства делящихся материалов.

2.2.3. Другие типы реакторов, работавшие на ториевом топливе

В Нидерландах гомогенный водный реактор мощностью 1 МВт Suspor эксплуатировался в течение трех лет с 1974 по 1977 гг. Жидкое топливо, содержащее торий и высокообогащенный уран, циркулиро-

вало через реактор и систему переработки, где происходило удаление продуктов деления. В результате были достигнуты высокие степени конверсии тория в ^{233}U .

В 1996 г. в Индии начал работу экспериментальный 30-киловаттный реактор с нейтронным источником Kamini, использующий в качестве топлива оксид урана (^{233}U) в алюминиевой оболочке, который в свою очередь получают в результате облучения ThO_2 в построенном неподалеку реакторе-размножителе на быстрых нейтронах мощностью 40 МВт.

Также проводились экспериментальные работы по вовлечению тория в ядерно-топливный цикл реакторов на быстрых нейтронах. Наибольшие коэффициенты размножения получены на металлическом топливе. Однако было показано, что для быстрых реакторов ^{239}Pu является предпочтительным топливом, а ^{238}U — наилучшим нуклидом-размножителем.

Жидкосолевые реакторы (MSR), использующие топливо в виде расплавов неорганических соединений урана, тория и плутония, рассматриваются в качестве альтернативы твердотопливным реакторным системам, поскольку допускают регулирование топливного состава при работе реактора. Физические особенности MSR в случае работы реактора в уран-ториевом топливном цикле позволяют достигнуть в нем бридерного режима. Концепция жидкосолевого реактора была разработана в середине 50-х г. XX в. в Оак-Риджской Национальной лаборатории (Oak Ridge National Laboratory) на примере самолета с реакторной энергетической установкой, с топливом из фторида урана, циркулирующего в замедлителе из BeO . Затем исследования были сфокусированы на гражданское применение такого типа реакторов. Экспериментальный реактор на расплавленных солях на основе фторидов лития и бериллия с графитовым замедлителем мощностью 8 МВт Molten Salt Reactor Experiment (MSRE) действовал с 1964 по 1969 гг. Третьим компонентом являлся высокообогащенный уран, после этого ^{233}U , затем фторид плутония.

Реактор MSRE в теоретическом отношении представлял собой передовую для того времени концепцию с многочисленными достоинствами: прекрасные нейтронно-физические качества, высокая безопасность, хорошие параметры воспроизводства, фильтрация газовых продуктов деления, очистка за счет летучести, высокий выход тепловых нейтронов, относительно простая конструкция. Отмечались про-

блемы коррозии и эрозии, которые можно было решить за счет использования более современных материалов. Позитивные стороны реактора MSRE привели к интенсивному развитию концепции солевых энергетических установок. Были проработаны различные схемы MSR с использованием расплавов фторидов легких и тяжелых металлов. Исследования проводились в США, Франции, Японии, СССР и других странах.

На западе в качестве базового варианта был принят американский проект реактора Molten Salt Breeder Reactor (MSBR) электрической мощностью 1000 МВт с использованием уран-ториевого топливного цикла и воспроизводством ^{233}U . Предполагалось, что активная зона объемом $48,7 \text{ м}^3$ должна быть заполнена электролитом Li^7F (71 мол. %) — BeF_2 (16 мол. %) — ThF_4 (12 мол. %) — UF_4 (0,3 мол. %). На рис. 7 схематично показан реакторный блок MSBR, состоящий из активной зоны с графитовым замедлителем и каналами, в которых циркулирует расплав, и установки для пирохимической переработки. Однако в связи с отсутствием финансирования проект был остановлен в 1976 г.

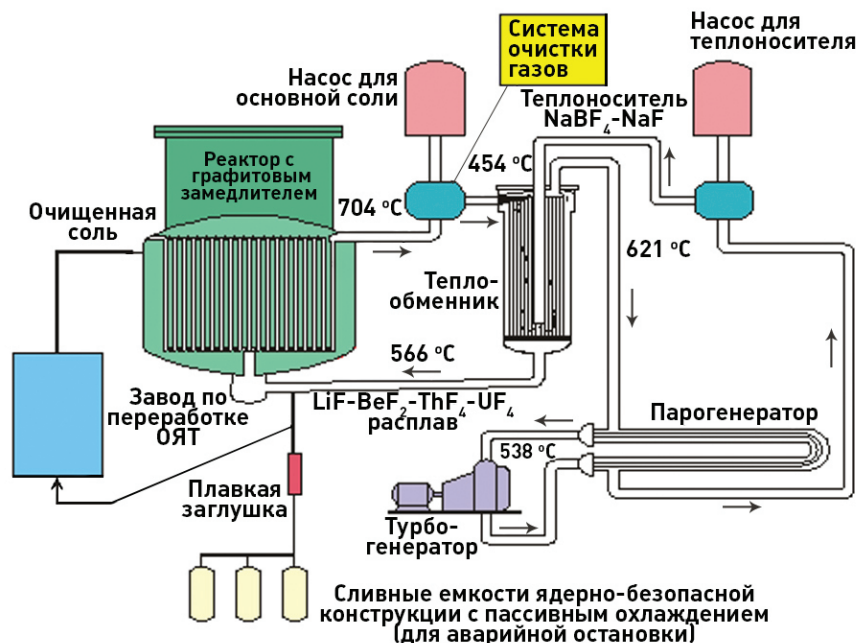


Рис. 7. Реакторная установка MSBR¹

¹ j.l.kloosterman (at) tudelft.nl [текст, статья]. URL: http://www.janleenkloosterman.nl/msr_project.php (дата обращения: 22.11.19).

2.2.4. Перспективы развития ториевого ЯТЦ

По оценкам экспертов МАГАТЭ, создание независимого ториевого ядерно-топливного цикла потребует колоссальных финансовых вложений. В настоящее время работы по практической реализации ториевого ЯТЦ активно ведутся только в Индии. Обладая запасами тория, в шесть раз превышающими запасы урана, Индия в качестве основного способа промышленного производства энергии поставила задачу внедрения ториевого цикла, которая будет решаться в три этапа, представленные ниже.

1. Тяжеловодные реакторы CANDU, работающие на топливе из природного урана и частично тория, будут использоваться для наработки плутония. Выбор тяжеловодных реакторов для первой стадии развития ядерной программы был сделан из-за их возможности работать на природном уране и вследствие повышенного — в сравнении с легководными установками — коэффициента конверсии.
2. Реакторы-бридеры на быстрых нейтронах (FBR) на основе полученного плутония будут производить ^{233}U из тория. В первых проектах второй стадии ядерной программы будет задействовано хорошо зарекомендовавшее себя и освоенное оксидное топливо. Переход на металл будет производиться постепенно, по мере освоения необходимых для этого технологий.
3. Перспективные тяжеловодные реакторы AHWR будут работать на ^{233}U и тории, получая 75 % энергии из тория. На основе технологий AHWR станет возможным появление реакторов следующего поколения, достаточно безопасных для их размещения вблизи крупных городов.

Отработанное топливо затем будет перерабатываться для восстановления делящихся материалов и их последующей переработки.

В современной мировой практике освоен уран-плутониевый цикл, который дает основания для развития крупномасштабной ядерной энергетики. Стратегия развития атомной энергетики в большинстве стран, в том числе и в России, не предполагает замену уран-плутониевого ЯТЦ ториевым. Однако у большинства ядерных держав имеется постоянный интерес увеличить сырьевую базу атомной энергетики, дополнив ее ториевым топливом. К настоящему времени сложилось мнение, что оптимальный способ вовлечения тория в ядерно-топлив-

ный цикл в настоящий момент — это частичный или полный перевод на ториевое топливо уже существующих ядерных реакторов на тепловых нейтронах.

В последние годы достаточно активно реализовывались 2 программы по вовлечению тория в работу существующих энергетических реакторов. Первая из них существует в Индии. С использованием ториевого топлива работают 7 тяжеловодных ядерных реакторов типа CANDU. Концепция использования тория в тяжеловодных реакторах изложена в разделе 1.2.1.

Вторая программа по вовлечению тория в ЯТЦ интенсивно развивалась в конце XX — начале XXI в. с участием РФ и США. В основе ее лежат идеи американско-израильского физика Элвина Радковского, автора первого в мире атомного двигателя для подводной лодки «Наутилус». Используя в качестве прототипов идею гетерогенной компоновки активной зоны реактора и смешанную ^{235}U —Th (или Pu—Th) загрузку, он предложил концепцию реактора, основанную на следующих принципах:

- ни загружаемое, ни выгружаемое из реактора топливо не может быть применено для производства ядерного оружия;
- реактор обеспечивает экологичное использование тория как топлива, т. е. большая часть энергии вырабатывается за счет деления вторичного ^{233}U «на месте» без очень дорогостоящего процесса извлечения вторичного топлива и производства новых ТВЭЛов;
- реактор экономит расход природного урана и соответственно уменьшает стоимость топливной подпитки не менее чем на 10 % по сравнению с действующими установками типа PWR (ВВЭР);
- облученное топливо содержит существенно меньшее количество высокоактивных и высокотоксичных отходов по сравнению с действующими реакторами;
- в качестве загрузки может быть применен оружейный уран и плутоний.

В 1994 г. специалисты РНЦ «Курчатовский институт» выполнили оценку концепции А. Радковского. Проведенный ими анализ подтвердил основные положения теории Радковского. Однако было показано, что использование тория в гетерогенном реакторе в цикле без переработки может быть эффективным, но для этого необходимо разработать новую конструкцию ТВЭЛа, состоящего из запальной зоны и зоны

воспроизводства (бланкета). Результатом детальной проработки учеными РНЦ «КИ» концепции Радковского применительно к реактору ВВЭР явилось создание физических основ реактора ВВЭР-Т и разработка конструкции гетерогенной тепловыделяющей сборки. Основы концепции использования тория в реакторах ВВЭР изложены ниже.

2.2.5. Использование тория в реакторах ВВЭР

Концепция перевода на ториевое топливо ядерно-энергетических реакторов типа ВВЭР заключается в использовании в существующих установках на тепловых нейтронах нового типа топливных сборок, размеры которых аналогичны существующим. На первых этапах эксплуатации предполагалось использование открытого топливного цикла без переработки ОЯТ. В соответствии с идеями А. Радковского ни загружаемое, ни выгружаемое ядерное топливо не может быть использовано для производства ядерного оружия. Повышается безопасность при работе реактора и обращении с облученным топливом по причине уменьшения количества образующихся плутония и трансплутониевых элементов, и улучшаются экономические показатели за счет снижения объемов изготовления ТВЭЛов и сокращения расходов природного урана.

Обычная топливная сборка реактора ВВЭР-1000 состоит из 331 трубки из сплава $Zr-1\% Nb$ (диаметр — 9,1 мм, толщина — 0,6 мм), в которые загружаются таблетки из UO_2 . Стержни образуют равносторонний шестиугольник с шириной 235 мм. Длина тепловыделяющей сборки (ТВС) составляет 3840 мм.

Размеры ториевой ТВС (см. рис. 8) не отличаются от стандартной для реактора ВВЭР. В реакторе ВВЭР-Т ТВС состоит из двух частей: внешней, напоминающей таковую для стандартного реактора; состоит из 228 трубок из $Zr-1\% Nb$ диаметром 8,4 мм, в которые загружены таблетки из смеси $UO_2: ThO_2$ (1 : 9, уран обогащен до 20 % по ^{235}U) и внутренней, состоящей из 108 $Zr-10\% Pu$ ($^{239}Pu > 90\%$) биметаллических стержней, форма — закрученная треугольная звезда в трубках $Zr-1\% Nb$ диаметром 12,75 мм. Конструкция центральной части (см. рис. 8), отвечающей за инициирование ядерной реакции, такая же, как и у российских транспортных или судовых реакторов (требуется лишь увеличить ее длину с 1 до 3 м).

Тепловыделяющая сборка реактора ВВЭР-Т является разборной. Бланкет, находясь в подкритичном состоянии, эффективно нараба-

тывает и сжигает ^{233}U , поглощая в тории избыточные нейтроны запала. Запал подпитывает бланкет нейтронами. В совокупности обе части ТВС обеспечивают выполнение условий критичности реактора в течение кампании при относительно слабом изменении реактивности. Гетерогенная компоновка ТВС позволяет отдельно оптимизировать параметры решетки ТВЭЛов запала и бланкета, добиваясь улучшения баланса нейтронов и снижения наработки плутония и актиноидов.

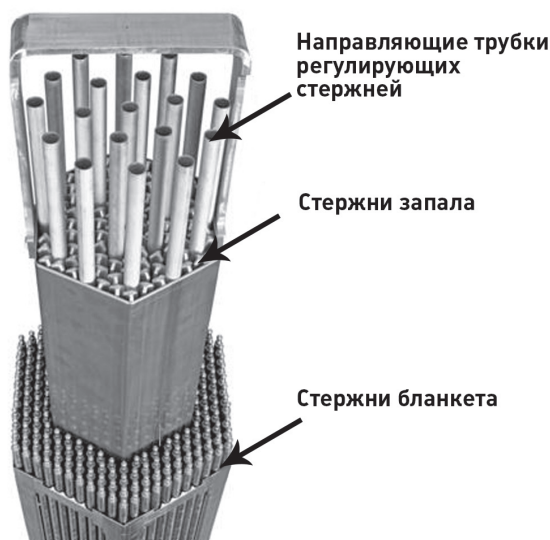


Рис. 8. Внешний вид ТВС для реактора ВВЭР-1000, работающего на ториевом топливе¹

Внутренние части гетерогенной ТВС меняются ежегодно, внешние — примерно раз в 3 года. Топливо запала, имеющее при высокой энергонапряженности относительно короткую кампанию, направляется на хранение и переработку. Топливо зоны воспроизводства, имеющее длительную кампанию, используется с новыми запалами и отправляется на длительное хранение без переработки.

Реактор ВВЭР-Т по сравнению с другими ториевыми реакторами обладает следующими преимуществами.

1. Совместимость с существующими реакторами.
2. Ядерное топливо может быть изготовлено на существующих в России заводах.

¹ Lightbridge Corp. : official website. URL: <https://www.energy-cast.com/33-lightbridge.html> (дата обращения: 22.11.19).

3. Возможна эффективная утилизация плутония, в том числе оружейного. Каждый такой реактор за 40-летний срок эксплуатации может утилизировать 28 т оружейного и 6 т реакторного плутония.

Согласно разработанной программе предполагалось запустить на смешанном уран-торий-плутониевом топливе реактор ВВЭР-1000. В 1999 г. РНЦ «Курчатовский институт» были выполнены термогидравлические испытания моделей ТВС описанной конструкции. В 2001 г. на исследовательском реакторе ИР-8 были успешно проведены полупромышленные испытания ампул с торий-урановым топливом, изготовленном на ОАО «Машиностроительный завод», г. Электросталь. В 2002 г. ОАО «МСЗ» было изготовлено несколько десятков стержней, имитирующих зоны инициирования и зону воспроизводства, для проведения длительных тестирований на реакторе ИР-8 в РНЦ «КИ». Начиная с 2003 г. тестовые сборки различной конструкции прошли успешные испытания в РНЦ «КИ». К 2010 г. предполагалось внедрение данного типа топлива на Калининской АЭС в России.

Однако в настоящее время использование данного типа топливных сборок в атомной энергетике России признано нецелесообразным по причине недостаточной проработанности проекта и необходимостью больших финансовых вложений, связанных как с затратами на изготовление нового типа ТВС и переориентацией существующих АЭС, так и приобретением интеллектуальной собственности. Американская компания «Lightbridge» (бывшая «Thorium power») в 2009 г. официально оформила заявку на патент, US Pat. No 20090252278 на активную зону реактора ВВЭР-1000 описанной выше конструкции.

2.2.6. Производство тория и его соединений

Потребность мировой экономики в тории и его соединениях очень мала (в основном, из-за его радиоактивности). Резкое уменьшение производства тория произошло в 80-е гг. XX в. По данным Горного Бюро США, в 2009 г. было добыто 5000 т (по ThO_2) монацита в Индии, 1200 т — в Бразилии, 600 т — в Малайзии. Агентство предполагает, что какое-то количество тория может добываться в Китае, Индонезии, КНДР, Нигерии и странах СНГ, однако какие-либо надежные данные по производству ториевых продуктов в этих странах отсутствуют. Россия, Канада и Франция для производства тория используют сделанные ранее запасы. США ранее также сохраняли государственный резерв в виде нитрата тория. В начале XX века США принято ре-

шение об утилизации имевшегося $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, и к концу 2005 года весь американский торий был захоронен в могильнике для низкоактивных отходов в штате Невада. Не менее 30 тыс. т монацита составляют индийский стратегический запас для реакторов следующего поколения.

2.2.7. Потребление тория

Общее потребление тория в мире (по ThO_2 , за исключением Индии, Китая и стран СНГ) составило менее 1,2 т (2007). Главным потребителем тория является Индия, где торий востребован в атомной энергетике. Относительно весомо производство сварных электродов и сеток газовых фонарей. До 100 кг ThO_2 в год используется в исследовательских целях.

2.2.8. Цена на торий и его соединения

Ниже приведены цены на торий и его соединения:

- ThO_2 (99,9 %) — 500–550 долл./кг (2018 г);
- $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (97–98 %, для производства сварных электродов) — 5,5 долл./кг (2009 г);
- $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ (99 %, для производства газокалильных сеток) — 27 долл./кг (2009 г);

Монацитовый концентрат — 28–32 долл./кг (2018 г).

3. РАДИОАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ТОРИЯ

Радиоактивность — это самопроизвольное превращение атомных ядер, сопровождающееся испусканием элементарных частиц или более легких ядер. Ядра, подверженные таким превращениям, называют радиоактивными, а процесс превращения — радиоактивным распадом. В 1898 г. Мария Склодовская-Кюри и немецкий ученый Герберт Шмидт независимо друг от друга обнаружили, что торий радиоактивен. Немного позднее Эрнест Резерфорд, исследуя радиоактивное излучение тория, обнаружил, что так называемое α -излучение тория обладает большей проникающей способностью, чем α -излучение урана. Он также констатировал, что излучение тория «неоднородно по составу, в нем присутствуют какие-то лучи большой проникающей способности». Однако точного анализа ториевого излучения Э. Резерфорд не проводил. Вскоре после открытия полония и «уранового» радия супруги Кюри установили, «что лучи, испускаемые этими веществами, действуя на неактивные вещества, способны сообщить им радиоактивность, и что эта наведенная радиоактивность сохраняется в течение достаточно длительного времени».

Позже Э. Резерфорд, изучая радиоактивность соединений тория, писал, что эти вещества, кроме обычных радиоактивных лучей, «непрерывно испускают какие-то радиоактивные частицы, сохраняющие радиоактивные свойства в течение нескольких минут». Э. Резерфорд назвал эти частицы «эманацией». «По своим фотографическим и электрическим действиям эманация похожа на уран. Она способна ионизировать окружающий газ и действует в темноте на фотопластинку при экспозиции в несколько дней», — писал великий ученый. Э. Резерфорд в опытах с соединениями тория подтвердил их свойство возбуждать «в любом твердом веществе, расположенном рядом с ним, радиоактивность, которая со временем исчезает», т. е. ту наведенную радиоактивность, которую М. Склодовская-Кюри наблюдала за год до этих исследований. Он показал далее, что между эманацией тория и возбужденной радиоактивностью существует тесная связь. «Эмана-

ция, — писал Резерфорд, — в некотором смысле есть непосредственная причина возбуждения радиоактивности». «По мнению Резерфорда, — писала в своей диссертации М. Склодовская-Кюри, — эманация радиоактивного тела представляет собой материальный, радиоактивный газ, выделяющийся из этого тела». В 1902 г. Э. Резерфорд и Ф. Содди выступили с первой статьей «Причина и природа радиоактивности». Исследуя способность соединений тория испускать эманацию, они химическими способами выделили из гидроокиси тория активный компонент — торий-Х, обладающий специфическими химическими свойствами и активностью, по меньшей мере в 1000 раз большей активности вещества, из которого он был выделен. Торий-Х обнаруживали везде, где присутствовал торий, но после отделения от тория интенсивность его излучения быстро падала. Менее чем за четыре дня она уменьшилась вдвое и продолжала падать в полном соответствии с геометрической прогрессией. Так в физику пришло понятие о периоде полураспада. Позже было установлено, что торий-Х представляет собой сравнительно короткоживущий изотоп ^{224}Ra .

В конце 1902 г. в своей следующей статье Э. Резерфорд и Ф. Содди, описывая эксперимент по измерению эманационной способности, далее указывали следующее: «Было приведено достаточно данных, чтобы ясно показать, что как в радиоактивности тория, так и радия проявляются сложнейшие превращения, каждое из которых сопровождается непрерывным образованием особого вида активного вещества. Образующаяся из радия и тория эманация является инертным газом». Впоследствии этот газ был обнаружен, изучен и назван тороном. Сейчас это название употребляется сравнительно редко: торон больше известен как изотоп ^{220}Rn . Ученые также обращали внимание на связь радиоактивности с гелием, который, возможно, является конечным продуктом распада.

На основе проведенных исследований Э. Резерфорд и Ф. Содди сформулировали закон радиоактивных превращений, а в мае 1903 г. исследователи предложили схему последовательных распадов естественного радиоактивного ряда тория. Из своего открытия авторы сделали выводы о существовании новых радиоактивных элементов, которые могут быть опознаны по их радиоактивности, даже если они имеются в ничтожно малых количествах.

В 1905–1907 гг. были выделены немецким химиком О. Ганном и американским радиохимиком Б. Болтвудом продукты радиоактив-

ного распада тория (радиоторий) и урана (ионий) соответственно. Выяснилось, что радиоторий и ионий имеют те же химические свойства, что и торий, но отличаются от него атомной массой и характеристиками радиоактивного распада. Позднее было обнаружено, что у всех трех субстанций одинаковы оптические и рентгеновские спектры. Такие вещества, идентичные по химическим свойствам, но различные по массе атомов и некоторым физическим свойствам, по предложению английского ученого Ф. Содди стали называть изотопами. Это был первый шаг к упорядочению хаоса в представлениях о мире радиоактивных элементов. Торий, радиоторий и ионий имели одинаковый заряд ядра, соответствующий согласно закону Мозли дискретной величине $Z = 90$. Аналогично оказалось возможным разместить и изотопы других радиоактивных элементов.

Понятие об изотопах внесло ясность и в механизм радиоактивных превращений. Оказалось, что они представляют собой звенья цепей последовательных радиоактивных распадов, связанных с испусканием α - или β -частиц, при этом элементы, входящие в одну цепочку, образуют радиоактивное семейство, или радиоактивный ряд. Выделяют три естественных радиоактивных ряда и один искусственный:

- семейство тория ($4n$) — начинается с нуклида ^{232}Th , естественный ряд;
- семейство урана, которое иногда называют рядом урана-радия или семейством радия ($4n+2$), — начинается с ^{238}U , естественный ряд;
- семейство актиноурана, в ряде источников можно встретить понятие «ряд актиния» ($4n+3$), — начинается с ^{235}U , естественный ряд;
- семейство нептуния ($4n+1$) — начинается с ^{237}Np , искусственный ряд.

В своем семействе торий наиболее устойчив. Период полураспада ^{232}Th (а практически весь природный торий — это изотоп ^{232}Th) составляет 14,05 млрд лет. Активность одного грамма этого нуклида составляет 4070 Бк. Самый долгоживущий из продуктов деления ^{232}Th — мезоторий-I (^{228}Ra) имеет период полураспада 5,75 лет и определяет наступление состояния векового равновесия. Время достижения векового равновесия в ториевом ряду составляет 57,5 лет, что на несколько порядков меньше по сравнению с другими естественными родоначальниками радиоактивных цепочек. Большинство изотопов ториевого

ряда «живет» всего дни, часы, минуты, секунды, а иногда и миллисекунды (табл. 3). Конечный продукт распада ^{232}Th — свинец, как и у урана. Но «урановый» свинец и «ториевый» свинец не одно и то же. Торий превращается в ^{208}Pb , а ^{238}U — в ^{206}Pb (см. рис. 9).

Таблица 3

**Количества радионуклидов ториевого семейства
в вековом равновесии**

Радионуклид	Тип распада	$T_{1/2}$, с	на 1 г Th, г
^{232}Th	α	$4,38 \cdot 10^{17}$	1,0
^{228}Ra	β	$2,11 \cdot 10^8$	$4,81 \cdot 10^{-10}$
^{228}Ac	β, γ	$2,21 \cdot 10^4$	$5,05 \cdot 10^{-14}$
^{228}Th	α, γ	$5,99 \cdot 10^7$	$1,37 \cdot 10^{-10}$
^{224}Ra	α	$3,14 \cdot 10^5$	$7,17 \cdot 10^{-13}$
^{220}Rn	α, γ	55,6	$1,24 \cdot 10^{-16}$
^{216}Po	α	0,158	$3,61 \cdot 10^{-19}$
^{212}Pb	β, γ	$3,82 \cdot 10^4$	$8,72 \cdot 10^{-14}$
^{212}Bi	α, β, γ	$3,63 \cdot 10^3$	$8,29 \cdot 10^{-15}$
^{208}Tl (33,7 %)	β, γ	186	$4,51 \cdot 10^{-25}$
^{212}Po (66,3 %)	α	$3 \cdot 10^{-7}$	$1,43 \cdot 10^{-16}$

Как уже было отмечено, естественный изотоп ^{232}Th является родоначальником ториевого «4n» ряда. Массовое число любого члена семейства выражается формулой $4n$.

С точки зрения химической технологии в радиоактивном семействе тория следует обратить внимание на образование следующих радионуклидов:

- изотопа радия — мезотория ^{228}Ra с периодом полураспада 5,75 лет; с целью уменьшения удельной активности ториевого сырья целесообразно на ранних стадиях переработки отделять радий, обладающий наибольшим значением периода полураспада;
- природного изотопа тория — радиотория ^{228}Th с периодом полураспада 1,913 г., какими-либо химическими операциями отделить ^{228}Th от основного изотопа тория ^{232}Th невозможно;

- изотопа радона — торона ^{220}Rn с периодом полураспада 55,6 с, торон — газ, поэтому его присутствие усложняет переработку торийсодержащих концентратов.

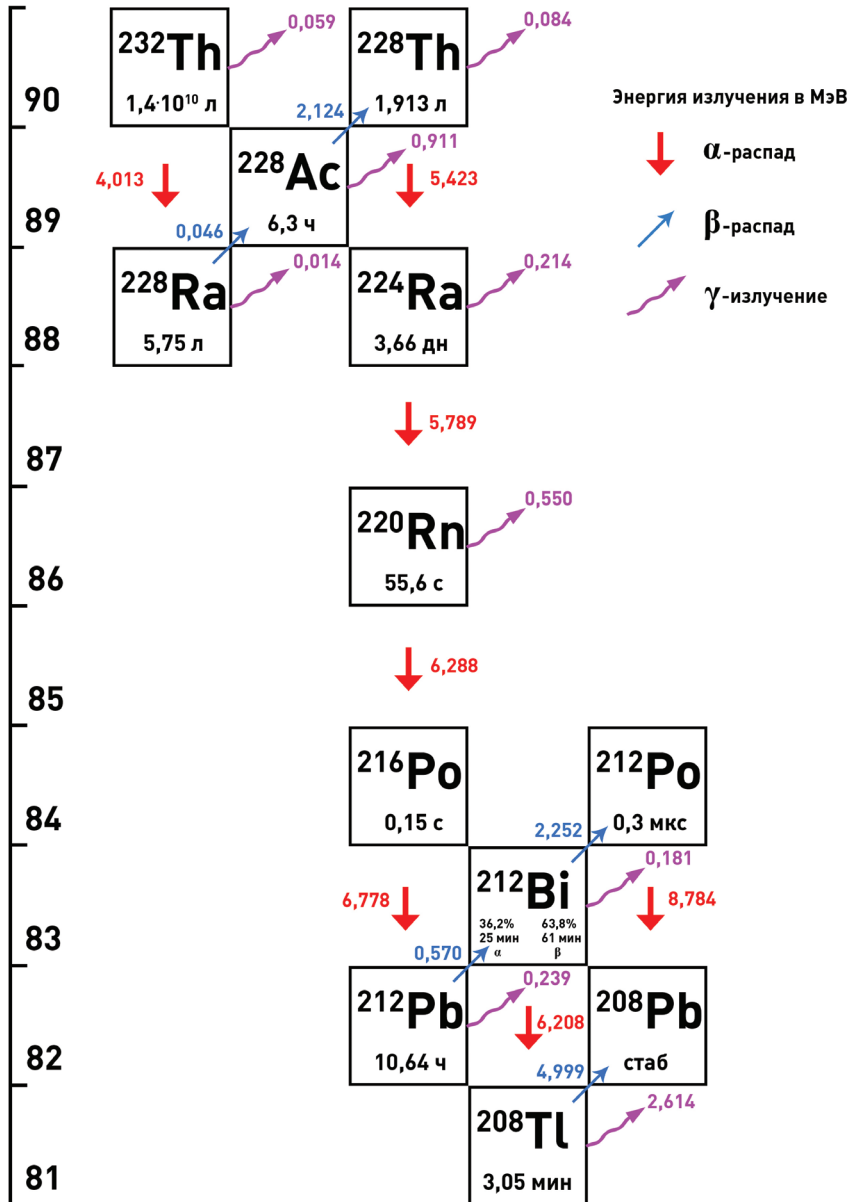


Рис. 9. Ториевый радиоактивный ряд

Кроме основного изотопа ^{232}Th и находящегося с ним в равновесии радиотория — ^{228}Th , в природе известны еще 4 природных изотопа тория. Это члены семейства урана — ^{234}Th с периодом полураспада 24,1 дня и ^{230}Th с периодом полураспада $8,1 \cdot 10^4$ лет. В ряд актиноурана входят ^{231}Th с периодом полураспада 25,6 часа и ^{227}Th с периодом полураспада 18,6 дня. Поскольку только один из изотопов тория (^{232}Th) обладает достаточно большим периодом полураспада по отношению к возрасту Земли, практически весь природный торий состоит только из этого нуклида.

Двадцать четыре изотопа тория были получены искусственно, начиная с ^{209}Th и заканчивая ^{238}Th . Это либо продукты распада искусственных изотопов урана, нептуния, либо результат реакции быстрых частиц с ^{232}Th , или продукты бомбардировки атомов свинца, висмута, гафния, тантала и вольфрама ядрами азота, изотопами кислорода, хлора, серы и т. п. Все искусственные изотопы тория — короткоживущие, за исключением ^{229}Th , период полураспада которого составляет $7,34 \cdot 10^3$ лет.

При мониторинге активности очищенного от продуктов деления ^{232}Th легко заметить две ступеньки, связанные с увеличением мощности излучаемой дозы и обусловленные образованием продуктов радиоактивного распада изотопа ^{232}Th . Первый, примерно трехкратный всплеск активности происходит приблизительно через 5 недель выдержки ^{232}Th . Он обусловлен влиянием шести короткоживущих продуктов распада ^{228}Th . Второй этап увеличения радиационного фона, связанный с образованием и последующим влиянием изотопа ^{228}Ra , имеет место после более чем четырех лет выдержки высокочистых тория или его соединений.

4. СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТОРИЯ

4.1. Физические и механические свойства тория

Торий — мягкий металл серебристого цвета. По внешнему виду напоминает сталь, по твердости — серебро (твердость по Бринеллю 50–70 кгс/мм²). Полированная поверхность тория медленно тускнеет, порошок пирофорен. Он намного легче урана, более теплопроводен и имеет меньший коэффициент термического расширения. Металлический торий по сравнению с ураном характеризуется более высоким значением сопротивления ползучести при действии радиоактивного излучения.

Наиболее важные физические свойства:

- атомная масса — 232,12 а. е. м.;
- кристаллическая решетка — гранецентрированная кубическая (α -форма) до 1360 °С и объемноцентрированная кубическая (β) выше 1360 °С; при высоких давлениях существует третья модификация с объемноцентрированной тетрагональной решеткой (γ);
- постоянная решетки (ГЦК), при 25 °С, $a = 5,084 \text{ \AA}$;
- постоянная решетки (ОЦК), при 1450 °С, $a = 4,11 \text{ \AA}$;
- постоянная решетки (ОЦТ), при 25 °С, и 102 ГПа: $a = 2,282 \text{ \AA}$, $c = 4,411 \text{ \AA}$;
- атомный радиус, для ГЦК решетки 1,798 Å;
- плотность при 20 °С, г/см³: теоретическая — 11,724, переплавленного в дуге — 11,5–11,6, переплавленного, иодидного — 11,66;
- температура плавления — 1750 °С;
- температура кипения — 4787 °С;
- температура перехода в сверхпроводящее состояние 1,3–1,4 К.

По своим механическим свойствам торий напоминает мягкую сталь. Металл пластичен, легко поддается деформации в холодном состоянии, а также всем видам механической обработки, в частности выдавливанию, прокатке, ковке, штамповке. Нагретый металл мягок, легко

обрабатывается в инертной атмосфере или при использовании специальных смазок.

Ниже представлены наиболее характерные константы упругости тория:

- модуль продольной упругости 7380 кг/мм^2 ;
- модуль сдвига 3248 кг/мм^2 ;
- коэффициент поперечной деформации (коэффициент Пуансона) $0,265$.

Пластичность и прочность металла зависят от способа его получения и чистоты. Так, предел прочности иодидного тория составляет около 14 кгс/мм^2 , а восстановленного кальцием — $20\text{--}28 \text{ кгс/мм}^2$; относительное удлинение соответственно составляет 45 и 40–50 %; твердость по Виккерсу — 45 и 100 HV.

Сильное влияние на механические свойства тория оказывает углерод — он значительно повышает предел прочности и снижает пластичность.

Наиболее упрочняющими торий добавками являются Al, Ga, In, Tl, Cr, Ta, W. Введение до 1 % титана, циркония и молибдена снижает прочность тория. Сильно упрочняют торий добавки до 5 % урана. Введение 5 % циркония повышает прочность торий-уранового сплава при 800°C в два раза.

4.2. Коррозионные и химические свойства тория

Коррозионная стойкость тория на воздухе значительно выше, чем урана. Свежеполированная поверхность металла остается блестящей весьма продолжительное время. В сухой и даже влажной атмосфере воздуха при комнатной температуре торий ведет себя как устойчивый к коррозии металл. Разрушение металла становится заметным по мере повышения температуры (см. табл. 4).

Окисление кислородом металлического тория до 350°C идет медленно. По-видимому, на его поверхности образуется плотная оксидная пленка. При повышении температуры наблюдается растрескивание пленки, а выше 450°C происходит саморазогрев металла. При 1100°C скорость окисления вновь падает предположительно из-за спекания оксида на поверхности металла. До 1400°C не наблюдается растворимости кислорода в тории.

Таблица 4

Скорость коррозии холоднокатаного тория на воздухе

Показатель	Значения							
Температура, °С	100	150	200	400	500	700	800	900
Привес, мг/(см ² ·ч)	0,0026	0,016	0,10	0,17	0,36	4,0	15,1	33,1

При взаимодействии тория с азотом (табл. 5) в интервале 670–1490 °С образуются нитриды: ThN, Th₃N₄. В температурном интервале 450–500 °С при нагревании тория на воздухе также было отмечено образование нитридов на поверхности металла.

При взаимодействии тория с углеродом при высоких температурах образуются карбиды ThC и ThC₂. Th и ThC взаиморастворимы в твердом и жидком состояниях. При низких температурах происходит распад твердых растворов. Карбиды тория разлагаются водой с образованием углеводов.

Сильную коррозию вызывает водород. При 400 °С убыль веса образца составляла 80 мг/(см²·ч), а при 500 °С — 129 мг/(см²·ч). При длительной выдержке металл рассыпается в порошок.

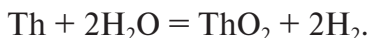
Считают, что в различных интервалах температур образуются и разлагаются различные гидриды и твердые растворы тория и водорода. Так, в интервале 170–360 °С образуется и разлагается вещество состава ThH₃. При 350–360 °С образуется Th₄H₁₅, при 400 °С идет медленное разложение дигидрида, в интервале 400–800 °С образуются твердые растворы состава αTh–ThH₂. Температуре 600 °С соответствует состав ThH_{1,5}. Максимальная скорость разложения ThH_{1,5} до свободного αTh достигается около 800 °С, а полностью процесс заканчивается при 900 °С. При 1200 °С газовыделения нет.

Таблица 5

Коррозия тория в газах при 800 °С в течение 0,5 часа

Газ	Привес, мг/(см ² ·ч)
Воздух	6,0
Технический азот	4,4
Очищенный азот	2,0
Технический аргон	1,0
Очищенный аргон	0,75

Коррозия тория в воде (водяном паре) зависит от чистоты среды (атмосферы) и температуры. В очищенном паре (от 25 до 100 мм рт. ст.) при температурах от 200 до 600 °С взаимодействие может быть описано реакцией



При 24-часовой выдержке при 170 °С на поверхности металла образуется темный порошок — смесь оксида и металла. При 48-часовой выдержке цвет порошка серый — в нем больше оксида. При пониженных температурах — до 100 °С — на поверхности тория образуется оксидная пленка, а коррозия составляет около 10 мг/(см²·ч). Значительно ниже коррозия в дистиллированной воде: при 100 °С привес образца металла составляет 0,1 мг/(см²·мес).

Коррозионную стойкость тория повышают легированием цирконием и титаном. В то же время добавки кремния, алюминия, железа, ванадия, хрома, ниобия, молибдена, марганца, бериллия ухудшают коррозионные свойства металла.

Взаимодействие с кислотами. Плавиковая кислота не оказывает влияния на торий — образуется пленка фторида. Крепкие соляная и серная кислоты действуют медленно. При нагревании металл быстро растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах. Только при длительном нагревании начинается взаимодействие тория с азотной кислотой. Царская водка бурно реагирует с торием.

Щелочи с торием не взаимодействуют.

Взаимодействие с металлами. Правильный выбор и обоснование любой пирометаллургической технологии получения, рафинирования и разделения металлов и сплавов возможны лишь на основании анализа особенностей взаимодействия металлов между собой.

Металлы с торием могут образовывать простые эвтектики, твердые растворы замещения, твердые растворы внедрения, ограниченные твердые растворы, интерметаллические соединения (см. табл. 6).

В соответствии с эмпирическим правилом Юм-Розери образование твердых растворов внедрения возможно, если разница радиусов металлов не более 59 %. Для твердых растворов замещения она не должна превышать 15 %.

Интерметаллические соединения образуются при взаимодействии элементов, заметно отличающихся как по их химической природе, так и по активности. Металлы значительно различаются по электро-

отрицательности (в металлохимии электроотрицательность определяется энергией отрыва электрона от одного атома и присоединения его к другому и имеет размерность $\sqrt{\text{эВ} / \text{связь}}$). По металлохимическим свойствам торий относится к числу электроположительных металлов. Его электроотрицательность составляет 1,3. Он имеет сравнительно большой атомный радиус.

Таблица 6

**Свойства некоторых металлов
и характер их взаимодействия с торием**

Металл	Температура плавления, °C	Атомный радиус, Å	Электроотрицательность	Характер взаимодействия*
K	63,4	1,35	0,80	не взаимодействуют
Na	97,7	1,90	0,90	не взаимодействуют
Li	180,5	1,55	0,95	не взаимодействуют
Mg	650	1,60	1,20	соединения, огр. тв. р-р
Cu	1085	1,28	1,9	соединения, огр. тв. р-р
Al	660	1,43	1,5	соединения
Ni	1455	1,24	1,8	соединения
Rh	1964	1,34	2,2	соединения, огр. тв. р-р
La	920	1,87	1,17	непрер. ряд тв. р-ров
Pu	641	1,58	1,3	соединения, эвт., тв. р-р
Si	1410	1,34	1,82	соединения
Ce	798	1,82	1,2	полная растворимость
U	1132	1,52	1,7	эвт., огр. тв. р-р
Zr	1857	1,60	1,48	огр. тв. р-р (α), непрер. ряд тв. р-ров (β)
Y	1526	1,8	1,21	непрер. ряд тв. р-ров
Th	1750	1,8	1,3	—
Cr	1857	1,26	2,20	эвт.
Nb	2477	1,46	1,76	эвт., огр. тв. р-р
Ru	2334	1,34	2,2	соединения, огр. тв. р-р
Fe	1535	1,26	1,8	соединения, эвт.
Be	1278	1,12	1,5	соединения

*соединения — интерметаллические соединения; огр. тв. р-р — ограниченный твердый раствор; непрер. ряд тв. р-ров — непрерывный ряд твердых растворов; эвт. — эвтектика

Представляет интерес взаимодействие тория с конструкционными материалами с точки зрения использования их в качестве оболочек для металлического ядерного топлива. В табл. 7 приведены данные о взаимодействии тория с некоторыми металлами.

Таблица 7

Взаимодействие тория с конструкционными материалами

Металл	Температура начала взаимодействия, °C
Al	500 (2 месяца)
Mg	600 (2 месяца)
Zr	900 (3 месяца)
Ta	900 (3 месяца)
W	900 (3 месяца), 3000 (1 час)
Nb	800 (2 месяца), 900 (1 неделя)
V	900 (1 неделя)
Mo	900 (3 месяца), 1350 (1 час)
Ni	800 (24 часа)
Нержав. сталь	600 (2 месяца)

Торий практически не взаимодействует с щелочными металлами. Потери в весе тория в эвтектическом сплаве К—Na при 600 °C составляют всего 0,006 мг/(см²·год).

5. СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ТОРИЯ

В ионных или ковалентных соединениях торий проявляет только одну степень окисления «+ 4». Долгое время торий относили к IV группе Периодической системы элементов, хотя его свойства отличаются от свойств элементов подгруппы титана.

Величины ионных радиусов Th^{4+} и PЗЭ^{3+} близки и находятся в пределах от 0,99 до 1,22 Å. Это обуславливает сходство химических свойств соединений тория и РЗЭ. Особенно близкими с ионом тория свойствами обладает Ce(IV) .

В соединениях с полуметаллической связью (карбиды, нитриды, сульфиды и т. д.) встречаются отклонения от стехиометрии (Th_xA_y). В настоящее время предполагают, что иодиды ThI_3 и ThI_2 являются не соединениями тория в низших степенях окисления, а ион-электронными фазами $\text{Th(IV)I}_{4-n}(e^-)_n$.

5.1. Диоксид тория

Диоксид тория является одним из важнейших соединений тория. Это белое вещество кристаллической или аморфной формы в зависимости от способа его получения. Разложение нитрата или оксалата тория при 750 °С и прокаливание гидроксида при 1050 °С дает кристаллическую модификацию ThO_2 , обезвоживание гидроксида тория в вакууме при 340 °С — аморфную. В зависимости от исходного материала и температуры получения кристаллической формы образующийся диоксид тория имеет разную морфологию. В ходе разложения нитрата тория получается легкий объемистый порошок, а из сульфата — более плотный продукт.

По разным данным ThO_2 имеет температуру плавления от 3220 до 3390 °С и температуру кипения около 4400 °С. По-видимому, температуры фазовых переходов диоксида тория определяются его чистотой. Теоретическая плотность диоксида тория — 9,7 г/см³. Стандартная

энтальпия образования ThO_2 $\Delta H_o^{298} = -1226,4$ кДж/моль, а стандартная молярная энтропия 65,2 Дж/(К·моль). Температурная зависимость молярной теплоемкости в интервале 298–3000 К

$$C_p = 69,3 + 9,71 \cdot 10^{-3} \cdot T - 9,19 \cdot 10^{-5} \cdot T^2.$$

Упругость паров диоксида тория между 2180 и 2865 К может быть рассчитана по уравнению

$$\log p \text{ (атм.)} = 8,00 - 3517/T.$$

При высоких температурах ThO_2 частично диссоциирует на ThO и кислород, при пониженном давлении кислорода упругость паров ThO_2 несколько выше. Теплопроводность при 500 °С составляет 6,2, при 1500 °С — 2,4 Вт/(м·К). Диоксид тория является широкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 5 эВ. ThO_2 имеет гранецентрированную кубическую кристаллическую структуру типа флюорита, параметр решетки равен 5,59 Å.

Способы получения диоксида тория.

1. Сгорание металла в струе кислорода

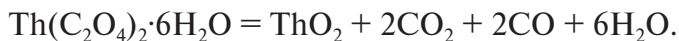


При нагревании на воздухе стружка металлического тория сгорает с образованием ThO_2 . Однако для гарантии полного превращения металла в оксид его прокаливают в электрической печи при 1000 °С. Реакция сопровождается большим выделением тепла.

2. Прокаливание гидроксида ($T > 470$ °С)



3. Прокаливание гидратов сульфата ($T > 700$ °С), нитрата ($T > 300$ °С) и оксалата ($T > 300$ °С):



4. ThO_2 со свойствами керамики можно получить с помощью золь-гель метода путем нагрева $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ в струе водяного пара при 475 °С.

Реакционная способность оксида тория зависит от способа получения (температуры прокалики). Слабопрокаленный (менее 550–600 °С) ThO_2 сравнительно легко растворяется в кислотах. Прокаленный при

высоких температурах диоксид тория, имеющий кубическую структуру флюорита, не реакционноспособен. Введение фтор-ионов интенсифицирует процесс растворения. Диоксид тория растворим в бисульфатном расплаве или при упаривании с концентрированной H_2SO_4 . Горячая плавиковая кислота или газообразный фтористый водород при температуре 250–700 °С переводит ThO_2 во фторид.

Диоксид тория практически не взаимодействует с водой, растворами щелочей и карбонатов, однако адсорбирует на своей поверхности воду, различные газы и пары, на чем основывается его использование в качестве катализатора в процессах дегидрирования и дегидратации спиртов, гидратации и гидрирования алкенов. ThO_2 при взаимодействии с BaO образует двойной оксид BaThO_3 , однако оксид тория не реагирует с SrO и BeO . Получены двойные оксиды кубической симметрии: K_2ThO_3 , Rb_2ThO_3 , Cs_2ThO_3 , Na_2ThO_3 , ThGeO_4 , ThTi_2O_6 , $\text{Th}_3\text{V}_4\text{O}_{16}$, $\text{ThNb}_4\text{O}_{12}$, $\text{Th}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{ThTa}_4\text{O}_{12}$, $\text{Th}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, ThMo_2O_8 . Также оксид тория не реагирует со щелочами при сплавлении. При нагревании в вакууме при 1800–2000 °С ThO_2 чернеет, переходя в ThO_{2-x} .

По сравнению с другими тугоплавкими оксидами оксид тория характеризуют следующие уникальные свойства:

- наивысшая из тугоплавких оксидов температура плавления;
- отсутствие полиморфных превращений;
- наименьшая из всех оксидов упругость паров;
- самый устойчивый по химическим свойствам оксид;
- одновременно обладает низким коэффициентом линейного расширения и относительно высокой теплопроводностью.

5.2. Галогениды тория

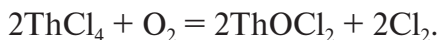
Из всех галогенидов потенциальное технологическое значение имеют высшие фториды и хлориды тория, а также иодиды тория. Высшие хлориды и фториды тория применяют для получения металлического тория методами металлотермии и электролиза. Эти соединения также могут быть использованы как компоненты ядерного топлива жидкосолевых реакторов. Иодиды тория применяют в технологии иодидного рафинирования металлического тория.

Тетрафторид тория — белый порошок или однопреломляющие переливающиеся кристаллы, $T_{\text{пл}} = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность — $6,32\text{ г/см}^3$. Кристаллическая структура моноклинная, соединение изоструктурно ZrF_4 ($a = 13,04\text{ \AA}$, $b = 11,12\text{ \AA}$, $c = 8,54\text{ \AA}$, $\beta = 126,31^{\circ}$). Фторид тория малорастворим в воде, образует двойные соли при соотношениях ThF_4 : $\text{MeF} = 1 : 6$; $1 : 1$; $1 : 1$; $2 : 1$; $4 : 1$; $5 : 1$.

Фторид тория нерастворим в воде ($\text{ПР} = 5 \cdot 10^{-26}$) и разбавленных кислотах. Он медленно реагирует с серной кислотой при нагревании с выделением паров. Гидроксид переводит ThF_4 в $\text{Th}(\text{OH})_4$. Тетрафторид тория осаждается в растворе только при избытке фторид-ионов, т. к. ион Th^{4+} образует устойчивые комплексы ThF^{3+} , ThF_2^{2+} . ThF_4 легко реагирует с комплексообразователями тория, например, с оксалатами щелочных металлов и с веществами, связывающими фтор, в частности, с борной кислотой.

ThCl_4 — белое кристаллическое вещество, при его сублимации можно получить крупные игольчатые кристаллы. При быстрой сублимации образуются снежно-белые кристаллические корки, которые при нагревании в кварцевой трубке пламенем паяльной горелки плавятся с образованием не смачивающей кварц жидкости. $T_{\text{пл}} = 770\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 921\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность — $4,60\text{ г/см}^3$. Хлорид тория гигроскопичен, легко растворяется в воде. Кристаллическая структура тетрагональная; соединение изоструктурно UCl_4 ($a = 8,49\text{ \AA}$, $c = 7,48\text{ \AA}$). Молекулы ThCl_4 в кристалле представляют собой несколько искаженные тетраэдры с расстоянием d ($\text{Th}-\text{Cl}$), равным $0,246\text{ нм}$.

Хлорид тория — хорошо растворимая соль, склонная к гидролизу. В растворах ThCl_4 сильно гидролизован. При нагревании на воздухе тетрахлорид тория окисляется



Поэтому с точки зрения химических свойств для металлотермического и электролитического получения металлического тория более предпочтительно использовать его тетрафторид.

С хлоридами щелочных металлов и аммония ThCl_4 образует двойные соли Me_2ThCl_6 и, кроме того, известны: для Li и NH_4 — MeThCl_5 , для Rb и Cs — Me_4ThCl_8 . Двойные соли также образуются с PtCl_4 . В газовой фазе возможна реакция



Тетраиодид тория представляет собой лимонно-желтые кристаллы в форме пластинок. Температура плавления ThI_4 равна 566°C , а кипения — 837°C , плотность кристаллов — $6,00\text{ г/см}^3$. При температурах выше 500°C тетраиодид тория сублимирует. Кристаллическая решетка ThI_4 — моноклинная ($a = 13,216\text{ \AA}$, $b = 8,068\text{ \AA}$, $c = 7,766\text{ \AA}$, $\beta = 98,68^\circ$). Иодид тория хорошо растворяется в воде с образованием гидратов, при нагревании и действии света разлагается с выделением йода. ThI_4 существует как в виде безводной соли, так и кристаллогидратов, из которых определенно установлен только $\text{ThI}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

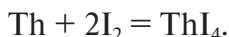
Способность ThI_4 к термической диссоциации



при высоких температурах используют для получения металлического тория высокой чистоты. При взаимодействии иодида тория с металлическим торием образуется трихлорид.

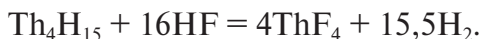
Способы получения галогенидов тория.

1. Действие галогена на металл, гидрид или карбид тория



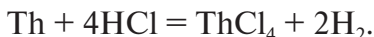
Хлор, бром и иод — при 450°C энергично взаимодействуют с торием. Фтор интенсивно действует на торий даже при комнатной температуре.

2. Действие фтороводорода на гидрид тория при 350°C



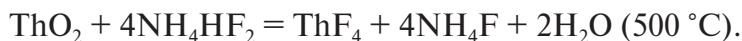
Метод пригоден для получения небольших количеств высокочистого ThF_4 .

3. Действие галогеноводорода на Th



Плавиковая кислота не действует на торий благодаря образованию защитной пленки нерастворимого в воде фторида тория.

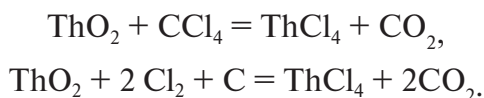
4. Взаимодействие ThO_2 с HF или NH_4HF_2 :



Приготовленный по данному методу ThF_4 не содержит окислителей и поэтому наиболее пригоден для получения металла. Решающим фактором является использование достаточно реакционноспособного

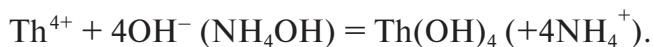
ThO₂. Наилучший результат получают, если исходным веществом является ThO₂, приготовленный прокаливанием оксалата тория при 650 °С.

5. Прокаливание кристаллогидрата ThF₄·8H₂O в токе фтороводорода или атмосфере NH₄F. Гидратированный ThF₄ можно получить действием плавиковой кислоты или растворимых фторидов на ториевые растворы; при простом его прокаливании получается ThOF₂.
6. Хлорирование ThO₂ хлором в присутствии углерода, монохлоридом серы, тетрахлоридом углерода, фосгеном, пентахлоридом фосфора, например:



5.3. Гидроксид тория

Гидроксид тория — это белое аморфное (желатинообразное) вещество. Осаждается при добавлении к соли тория гидроксида щелочного металла или аммония в интервале pH=3,5–3,6



Также можно получить Th(OH)₄ при действии на растворимую соль тория тиосульфатом натрия в слабокислом или нейтральном растворе



Произведение растворимости Th(OH)₄=10⁻⁴². Свежеосажденный гидроксид тория легко растворяется в кислотах, растворах карбонатов щелочных металлов и оксалате аммония, цитрате натрия и тартрате калия-натрия. Th(OH)₄ поглощает CO₂ из воздуха. В щелочах Th(OH)₄ не растворяется. Гидроксид тория устойчив при температурах 260–450 °С, а при 470 °С и выше превращается в диоксид.

Осаждение гидроксида тория осложнено следующими негативными (с точки зрения полноты и организации процесса) явлениями. Так, возможно образование гидроксокомплексов Th_n(OH)_m^{4n-m} и гидроксо-солей ThA_x(OH)_y, что приводит к кинетическим затруднениям. Кроме того, образующийся гидроксид тория обладает очень высокой сорбционной емкостью. В результате происходит загрязнение осадка примесями.

рН полного осаждения тория в виде гидроксида равен 5,8–6,0. В то же время рН начала осаждения гидроксидов РЗЭ составляет от 6,3 (Lu) до 7,8 (La). Таким образом, это указывает на принципиальную возможность отделения тория от РЗЭ путем осаждения гидроксида тория. Однако в случае нейтрализации тория в сульфатной или фосфатной средах осаждаются сульфаты и фосфаты Th и РЗЭ при других значениях рН. При нейтрализации тория из карбонатных и при определенных условиях из оксалатных растворов образуются растворимые комплексы.

5.4. Сульфат тория и его гидраты

Безводный сульфат тория — белый мелкокристаллический порошок с плотностью $4,77 \text{ г/см}^3$, может быть получен при обезвоживании кристаллогидрата сульфата тория при $350\text{--}400^\circ\text{C}$. При большей температуре идет разложение сульфата (промежуточный продукт — оксид-сульфат ThOSO_4) с выделением SO_2 . Соль сильно гигроскопична, медленно растворяется в ледяной воде (в 100 г воды растворяется 25 г соли) с образованием растворов, неустойчивых между 0 и 100°C .

Способы получения гидратированных сульфатов тория — реакции обмена с другими соединениями тория. При добавлении к насыщенному раствору нитрата тория концентрированной серной кислоты в осадок также выпадают кристаллогидраты сульфата тория. Однако для систем с гидратами сульфата тория характерно, что равновесие в этой системе достигается очень медленно даже при повышенной температуре.

Для технологии тория значение имеют следующие кристаллогидраты сульфата тория: $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Нонагидрат устойчив до 46°C , с увеличением температуры его растворимость увеличивается. Тетрагидрат устойчив выше 46°C , с увеличением температуры его растворимость уменьшается (см. рис. 10). $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ — метастабилен, но несмотря на большую растворимость первым выделяется при кристаллизации, при выдержке переходит в наонагидрат.

Растворимость сульфатов РЗЭ выше, чем у тория, причем с уменьшением температуры она увеличивается (см. табл. 8). Растворимость $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при 0°C — $0,74 \text{ г/100 г}$ раствора. При 45°C растворимости сульфатов тория и РЗЭ сравнимы. Таким образом, возможна очистка тория от РЗЭ методом дробной перекристаллизации сульфатов.

Основные стадии процесса дробной перекристаллизации включают в себя:

- 1 — растворение черновых гидроксидов и в случае начальных стадий перекристаллизации осадка сульфатов с последующей ступенью кристаллизации в 5 %-ной H_2SO_4 при 45–50 °С;
 - 2 — отстаивание и декантацию насыщенного по $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ раствора;
 - 3 — охлаждение раствора до 0 °С при перемешивании;
 - 4 — выдержку (кристаллизацию девятиводного сульфата тория);
- фильтрацию полученных кристаллов, обогащенных по $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$. Маточные растворы, обогащенные по РЗЭ, отправляют на осаждение оксалатов, которые затем конвертируют в гидроксиды, которые, в свою очередь, идут на следующую стадию перекристаллизации.

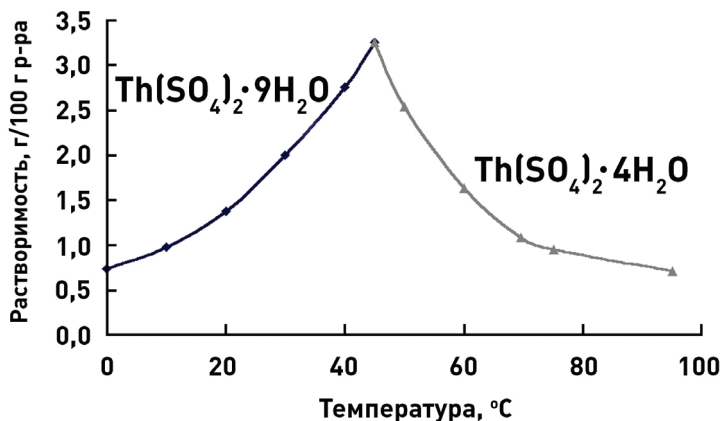


Рис. 10. Зависимость растворимости кристаллогидратов сульфата тория от температуры [15]

Таблица 8

**Растворимость октагидратов сульфатов РЗЭ при 0 °С,
г/100 г раствора (на безводную соль)**

	Показатели					
Элемент	Ce	Pr	Nd	Gd	Yb	Y
Значение	13,0	13,1	8,9	3,1	36,7	10,5

$\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ также образует двойные сульфаты со щелочными металлами. В насыщенном растворе K_2SO_4 двойные сульфаты тория практически нерастворимы (0,003 г $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ на 100 г раствора). Осаждением

двойного сульфата тория-калия можно отделить торий от примесей титана, алюминия, железа, меди и лантанидов иттриевой группы. Цериевые РЗЭ, скандий и цирконий ведут себя так же как торий.

Сульфат тория способен образовывать комплексы типа: $M_4[Th(SO_4)_4]$, $M_8[Th(SO_4)_6]$, в которых атомы тория связаны бидентатными мостиковыми сульфатными группами. Каждый атом тория (координационное число 9) координирован атомами кислорода шести сульфатных групп и двух молекул воды.

5.5. Нитраты тория

Нитрат тория образует несколько кристаллогидратов с содержанием до 12 молекул воды. $Th(NO_3)_4$ — это белая гигроскопичная соль, хорошо растворимая в воде и во многих кислородсодержащих органических соединениях. Растворимость ее в воде составляет 190,7 г на 100 г воды.

Азотно-кислый торий можно получить путем растворения ThO_2 или $Th(OH)_4$ в азотной кислоте с последующей кристаллизацией из водных растворов в виде кристаллогидратов. Количество молекул воды зависит от условий выделения $Th(NO_3)_4$ и способа его высушивания. В большинстве случаев образуется пяти- или шестиводный гидрат нитрата тория. При нагреве кристаллогидрата до 125–150 °С образуется основная соль $Th(NO_3)_2 \cdot 0,5H_2O$, а при 360 °С и выше — плотная и тяжелая двуокись тория. Однако если разложение нитрата тория проводить в присутствии 1–2 % H_2SO_4 , то образующийся ThO_2 имеет объем, превышающий в 6–8 раз объем исходной соли.

Для получения безводного $Th(NO_3)_4$ проводят испарение азотно-кислого раствора над концентрированной серной кислотой. В результате процесс можно вести при меньшей температуре и $Th(NO_3)_4$ не разлагается.

5.6. Фосфаты тория

В системе $ThO_2-P_2O_5$ были обнаружены средний фосфат тория $Th_3(PO_4)_4$, торилфосфат $(ThO)_3(PO_4)_2$ и пирофосфат тория ThP_2O_7 . Детальные исследования, проведенные в конце XX в., показали, что нор-

мальный фосфат тория $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$ не существует, а условиям получения этого соединения соответствует тетрамерная структура — фосфат-дифосфат тория $\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$. Позднее было показано, что данное соединение может быть синтезировано с использованием как мокрых, так и сухих способов. Пирофосфат и фосфат-дифосфат тория являются единственными двойными фосфатами, охарактеризованными структурно, хотя ранее сообщалось о различных кристаллических фосфатных соединениях тория, например, $\text{ThOH}(\text{PO}_4)$ и $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2\text{HPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Фосфаты тория имеют очень малую растворимость в воде и с трудом растворяются в сильных кислотах, поэтому их можно осаждать из кислого раствора. При осаждении из водных растворов образуются аморфные гидратные осадки: средний фосфат тория $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, гидрофосфат тория $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, смешанный гидро- и дегидрофосфат тория $\text{Th}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и пирофосфат тория $\text{ThP}_2\text{O}_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Форма фосфата зависит от концентрации тория и фосфат-ионов. При высоком содержании PO_4^{3-} образуется пирофосфат, а из сильнокислого раствора осаждается ортофосфат тория. При нагревании фосфаты тория не разлагаются. рН осаждения ThP_2O_7 равен 1, в то время как фосфаты РЗЭ переходят в осадок при рН = 2,5–3,0, что используется для разделения тория и РЗЭ методом ступенчатой нейтрализации.

5.7. Карбонаты тория

При обработке растворов солей тория карбонатами щелочных металлов или аммония при нагревании возможно образование основного карбоната $\text{Th}(\text{OH})_2\text{CO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворяющегося в избытке осадителя. Однако, в основном, в карбонатных растворах существуют комплексные ионы $[\text{Th}(\text{CO}_3)_n]^{4-2n}$. В избытке карбонат-ионов торий находится в растворе. Также ведет себя уранил-ион (UO_2^{2+}). РЗЭ образуют осадки карбонатов $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$.

5.8. Оксалат тория

Оксалат тория — белая малорастворимая в воде соль (2,1–2,5 мг/100 г воды), образуется при добавлении к раствору соли тория щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) или оксалатов. Осадки лучшего качества (крупные,

хорошо фильтрующиеся кристаллы) получают осаждением из горячих солянокислых растворов. Растворимость оксалата тория в воде немного ниже, чем у оксалатов РЗЭ (рис. 11). С увеличением температуры и концентрации HCl растворимость $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ и $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (рис. 11, 12) увеличивается, но растворимость оксалатов РЗЭ возрастает быстрее.

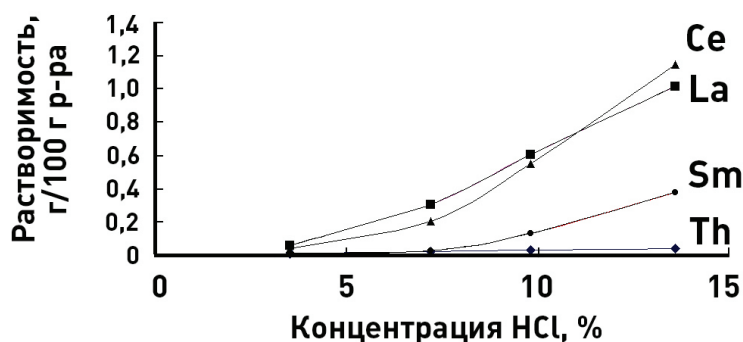


Рис. 11. Зависимость растворимости оксалатов тория и РЗЭ от концентрации соляной кислоты [15]

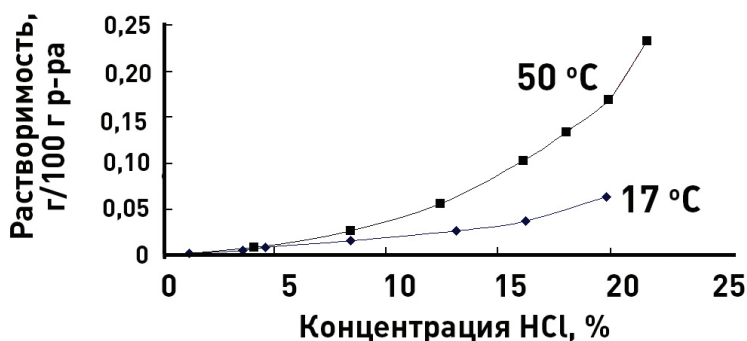


Рис. 12. Зависимость растворимости оксалата тория в соляной кислоте при различных температурах [15]

Оксалатная очистка состоит из следующих стадий. На I этапе осаждают смесь оксалатов тория и РЗЭ из горячих (90 °C) солянокислых растворов. В результате образуется смесь оксалатов тория, РЗЭ и урана, при этом основная масса примесей остается в растворе. При этом происходит очистка тория от большинства d -элементов, щелочных и щелочно-земельных металлов.

На следующей стадии к осадку оксалатов добавляют насыщенный раствор оксалата аммония. В избытке оксалата аммония оксалаты урана и тория растворяются, а $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ остается в осадке. Причина — образование растворимых комплексов:



На заключительном этапе оксалатные комплексы разлагают добавлением HCl , NH_4OH или щелочи и вновь осаждают оксалат тория. В случае необходимости описанные операции повторяют.

5.9. Гидриды тория

При нагревании компактного тория в атмосфере водорода до 400–600 °С образуется его гидрид ThH_2 . Если, не меняя условий, начать снижать температуру, то при 250–320 °С происходит дальнейшее насыщение тория водородом и образуется гидрид состава Th_4H_{15} (часто ему приписывается формула $\text{ThH}_{3,75}$). В системе $\text{Th}-\text{H}$ известны две фазы: ThH_2 и Th_4H_{15} . Гидриды тория — черные, чрезвычайно пироморфные порошки.

Порошковый или спеченный металлический торий уже при комнатной температуре мгновенно взаимодействует с водородом с выделением большого количества тепла. Реакция водорода с компактным металлом имеет индукционный период, продолжительность которого зависит от содержания примесей в тории. В результате развития реакции происходит крошение металла и превращение его в порошок.

Гидриды тория в вакууме при 900 °С полностью разлагаются на металл и газообразный водород. В этом случае металл — продукт разложения гидрида — имеет окраску от серой до черной и получается в виде порошка или легко дробящихся кусочков. Если нужно получить металлический торий в виде порошка из компактного металла, используют реакции образования летучего гидрида тория и последующего его разложения. Данный метод производства порошков металла, в том числе тория, в промышленности получил название «способ гидрирования — дегидрирования».

Упругости паров при диссоциации двух гидридов тория подчиняются следующим уравнениям:

система Th — ThH₂

$$\lg p \text{ (мм рт. ст.)} = -7700/T + 9,54,$$

система ThH₂ — Th₂H₁₅

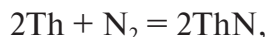
$$\lg p \text{ (мм рт. ст.)} = -4220/T + 9,50.$$

Гидриды тория в обычных условиях пирофорны. Гидрид тория легко взаимодействует с кислородом и парами воды, образуя ThO₂. В интервале температур 250—350 °С гидрид спокойно взаимодействует с галогенами, например, с хлором и бромом, с водородными соединениями галогенов, серы, фосфора или азота. CH₄ и CO₂ не вступают в реакцию с гидридом тория. Поэтому получение порошков тория необходимо проводить в инертной атмосфере, свободной от примесей кислорода и влаги.

5.10. Нитриды тория

В системе Th—N существуют соединения ThN и Th₃N₄. Фаза Th₂N₃, о которой сообщалось ранее, в действительности представляет собой Th₂N₂O.

Нитрид тория ThN получают следующими способами:



Тетранитрид тритория Th₃N₄ получают по реакции



В атмосфере азота при обработке диоксида тория такими восстановителями, как металлический магний или углерод, также образуется металл. Это надо учитывать при организации процессов получения металлов.

Выбор нитрида тория из высокотемпературных и плотных топливных композиций для будущих быстрых реакторов определяется уникальным сочетанием в нем теплофизических, служебных и физико-химических свойств. Ниже описаны основные свойства нитридов тория.

ThN: цвет от золотисто-желтого до медно-желтого. Под давлением 0,02 бар нитрид плавится конгруэнтно при 2790 °С. Кристалличе-

ская структура ГЦК типа NaCl ($a = 5,16 \text{ \AA}$), плотность — $11,9 \text{ г/см}^3$. Имеет очень узкую область гомогенности. Является сверхпроводником с обратной зависимостью критической температуры от давления. С воздухом и влагой реагирует при комнатной температуре с образованием ThO_2 ;

$\alpha\text{-Th}_3\text{N}_4$: темно-коричневый порошок или черные кристаллы. Кристаллическая структура гексагональная ($a = 3,866 \text{ \AA}$, $c = 27,368 \text{ \AA}$), плотность — $10,57 \text{ г/см}^3$;

$\beta\text{-Th}_3\text{N}_4$: коричневый порошок. Кристаллическая структура моноклинная ($a = 6,952 \text{ \AA}$, $b = 3,839 \text{ \AA}$, $c = 6,206 \text{ \AA}$, $\beta = 90,7^\circ$). Превращается в Th_3N_4 при нагревании до 1020°C . β -модификация образуется только при термическом разложении $\text{ThN (NH)}_{0,5}$, который может быть получен путем синтеза под высоким давлением.

5.11. Карбиды тория

В системе Th—C существуют соединения ThC и ThC_2 .

Монокарбид тория ThC с температурой плавления $2625 \pm 25^\circ\text{C}$ получают взаимодействием металлического тория со стехиометрическим количеством углерода. Дикарбид тория ThC_2 может быть синтезирован в ходе реакции металлического тория с избытком углерода или восстановлением ThO_2 углеродом при 1500°C . Его температура плавления составляет $2655 \pm 25^\circ\text{C}$, а температура кипения ThC_2 — 5000°C . Оба карбида — черно-серые кристаллические вещества с металлическим блеском, на воздухе окисляются при $600\text{--}700^\circ\text{C}$ до ThO_2 . Вещества реагируют с водой и разбавленными кислотами с образованием, в основном, газообразных углеводородов и водорода.

Дикарбид тория является компонентом многослойного ядерного топлива для высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов. ThC_2 существует в виде трех полиморфных форм: моноклинной (от комнатной температуры до 1430°C , $a = 6,69 \text{ \AA}$, $b = 4,22 \text{ \AA}$, $c = 6,74 \text{ \AA}$, $\beta = 103,2^\circ$), тетрагональной (в диапазоне от 1430°C до 1480°C , $a = 4,23 \text{ \AA}$, $c = 5,41 \text{ \AA}$) и гранецентрированной кубической (выше 1480°C , $a = 5,81 \text{ \AA}$).

6. СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ ТОРИЯ

6.1. Основные черты геохимии тория

По распространенности торий занимает 35-е место. Его содержание в земной коре в 3–5 раз больше, чем Sb, Bi, Hg, Mo, Ag, U. Кларк тория — $(0,8–1,5) \cdot 10^{-3} \%$. Подобно урану торий концентрируется преимущественно в верхних гранитных частях литосферы. Содержание тория в кислых изверженных породах в среднем составляет $1,8 \cdot 10^{-3} \%$ (хотя в некоторых из них оно может достигать 0,02–0,03 %). Содержание тория в основных породах оценивается только в $0,3 \cdot 10^{-3} \%$, т. е. в шесть раз меньше, чем в кислых.

Мировые запасы тория составляют более 2 млн т (по ThO_2). Подтвержденные запасы тория равны 1,2 млн т (по ThO_2). Наибольшими запасами ториевого сырья обладают Австралия и Индия (по 300 тыс. т). Запасы тория в России оценивают в более чем 90 тыс. т.

По своим геохимическим особенностям торий имеет много общего с редкими землями, цирконием и ураном, а его месторождения, как правило, являются комплексными. В горных породах торий находится в рассеянном состоянии и в виде минералов, входящих в состав магматических или метаморфических горных пород в малых количествах (обычно меньше 1 %).

6.1.1. Минералы тория

Всего в природе найдено 160 торийсодержащих минералов (включая разновидности), из них около 120 относятся исключительно к кислородным соединениям, т. е. к силикатам, простым и сложным оксидам, фосфатам и карбонатам. Более 40 минеральных образований являются соединениями тория, и содержание оксида тория в них превышает 7 %. Еще в 25 минералах содержится от 2 до 7 % ThO_2 . Около 100 ториевых минералов содержат уран.

Характерная особенность ториевых минералов — постоянная связь тория с РЗЭ и U^{4+} . Эта близость обусловлена изоморфизмом тория

с лантаноидами и четырехвалентным ураном (ионные радиусы Th^{4+} ; PZr^{3+} ; U^{4+} соответственно равны: 1,10; 1,22–0,99 и 1,05 Å). Минералы тория ассоциируются также с минералами редких земель, урана, циркония и гафния, титана, ниобия, тантала, железа, кальция, олова и некоторых других элементов.

Промышленное значение в производстве тория имеют очень немногие минералы. Это монацит, торит и торианит, а также найденный в Индии минерал чералит (шералит), который многие, в том числе и индийские геологи считают богатой торием разновидностью монацита.

Монацит является основным промышленным источником тория. Впервые был найден в 1826 г. в Ильменских горах на Южном Урале минерологом Й. Менге. Это фосфат редкоземельных элементов цериевой группы, часть из которых замещена торием: $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})\text{PO}_4$. Содержит чаще всего от 2,5 до 12 % ThO_2 и 0,1–0,4 (до 1) % UO_2 (в Боливии встречаются бесториевые монациты). Содержание PZr_2O_3 в среднем составляет 55–68 % и иногда достигает 74 %, а P_2O_5 —18–31,5 %, Y и его подгруппы — 3–5 (иногда до 8) %. В монаците в незначительных количествах присутствуют SiO_2 , CaO , SO_4^{2-} , Fe, Zr, Al, Mg, Mn, Be, Sn и другие элементы, в т. ч. радиогенный свинец.

Монацит относится к моноклинной сингонии. Твердость его составляет в пределах 5–5,5 по Моосу, плотность — 4,9–5,5 г/см³. Цвет от светлого-желтого до красно-бурого. Блеск монацита жирный (смолистый).

Минерал умеренно парамагнитен, не проводит электрический ток. Эти его свойства используются при обогащении монацитовых руд.

Монацит — наиболее распространенный минерал тория. Основные залежи монацита расположены в Бразилии и Индии (150000 и 500000 т соответственно).

Монацит встречается в пегматитах, гранитах, с полевыми шпатами, магнетитом, ильменитом, цирконом и др. При разрушении коренных месторождений монацит как химически устойчивый минерал сохраняется в россыпях вместе с ильменитом, цирконом, магнетитом и другими минералами, с которыми он генетически связан. Минимальное промышленное содержание монацита в россыпях составляет около 1 %. Промышленная добыча монацита осуществляется главным образом из россыпей.

Чералит (шералит) — открыт в 1952 г. в Индии. Некоторые геологи считают его самостоятельным минералом с формулой $(\text{Th}, \text{Ca}, \text{Ce})(\text{PO}_4, \text{SiO}_4)$, другие рассматривают чералит как разновидность монаци-

та, богатую торием и ураном. Минерал содержит 19–33 % ThO_2 и 4–6 % UO_2 . Плотность чералита — 5,3–5,4 г/см³. Твердость по Моосу — 5.

Торит — ThSiO_4 . Содержит до 77 % ThO_2 (обычно меньше), U, Fe, PЗЭ, небольшие количества Ca, Mg, Pb, H, Ta, Ti, Zr, Al, Sn. Разновидности торита — ураноторит (содержит от 5 до 20 % U), ферроторит (до 14 % Fe), гидроторит (в состав входит 4 молекулы воды). Торит — минерал тетрагональной сингонии. Его твердость 4,5–5,5; плотность от 4,0 до 6,7 г/см³. Цвет минерала — от оранжево-желтого до черного.

Торит, главным образом, встречается в жильных месторождениях, а также как попутный компонент в россыпях, например, касситертовых и колумбитовых.

Торианит — $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$. Содержит обычно от 45 до 93 % ThO_2 . Изоморфен с уранинитом и может содержать до 50 % UO_2 . Характеризуется отношением ThO_2 : UO_2 от 5 до 20. К разновидностям торианита относятся ураноторианит, содержащий до 50 % UO_2 , и алдавит, в составе которого 15–20 % UO_2 . Клевейт (нивенит) и бреггрит, являющиеся разновидностями уранинита, содержат от 3 до 14 % ThO_2 . В составе торианита могут присутствовать железо, цирконий, в небольших количествах кальций, магний и марганец, до 8–13 % PЗЭ.

Торианит относится к кубической сингонии. Твердость по Моосу 6–7,5. Плотность 8,8–9,9 г/см³. Минерал хрупок. Цвет торианита — от темно-серого до темно-коричневого и черного. Имеет полуметаллический блеск.

Представляют интерес и другие торийсодержащие минералы, из которых он может извлекаться как побочный продукт. К ним относятся: браннерит $(\text{U}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Y}, \text{Th})_3\text{Ti}_5\text{O}_{16}$, уранинит $(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2 \cdot x\text{UO}_2 \cdot m\text{PbO}$ и его разновидности; пирохлор $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Ce}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ (F, OH) и его разновидности; циртолит $\text{ZrSiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, лопарит $(\text{Ce}, \text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$; иттриалит $(\text{Y}, \text{Th}, \text{U}, \text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_7]$; ксенотим YPO_4 ; фергюсонит $(\text{Y}, \text{Er}, \text{Ce}, \text{U}, \text{Th}, \text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{O}_4$ и некоторые другие, всего более 20 минералов.

6.2. Месторождения тория

Месторождения тория представлены широко. Основным источником производства тория являются прибрежно-морские и аллювиальные (речные) россыпи монацита и ториеносные пегматиты Норве-

гии и Швеции. Морские россыпи монацита широко распространены в Индии, Бразилии, США, Канаде, Конго, Мадагаскаре, Шри-Ланке и Индонезии. В США, Бирме, Малайзии и Южной Корее открыты аллювиальные (речные) месторождения монацита на берегах рек. Месторождения монацита в коренных рудах обнаружены в ЮАР, Канаде, США, Турции и России. Уникальным по содержанию монацита (20–75 %) и высокому содержанию тория (3–6 % в руде) является жильное месторождение Стинкампскраал в Капской провинции ЮАР.

Значительная доля в производстве тория может относиться к переработке урановых руд (Канада, Норвегия). Несмотря на низкое содержание в них тория (сотые доли процента), его производство будет рентабельным, поскольку все расходы по первичной переработке руды относятся к урану. Не меньшее значение может иметь попутное извлечение тория при переработке комплексных руд редких металлов.

Важно подчеркнуть, что единственным потенциальным промышленным источником тория в России могут служить только монацитовые руды.

Ниже перечислены наиболее крупные месторождения тория в России.

1. Новотроицкое (Читинская обл.). Содержание оксидов редкоземельных металлов (РЗО) — 56 %, ThO_2 —8 %.
2. Таракское (Красноярский край). Содержание РЗО — 50 %, ThO_2 —5,1 %.
3. Башчелавское (Алтайский край). Содержание РЗО — 63 %, ThO_2 —5,2 %.

Переработка монацита в России (СССР) велась с 1945 по 1977 гг. на Московском заводе полиметаллов. В 1977 г. на ОАО «Химико-металлургический завод» (ОАО «ХМЗ») в Красноярском крае был создан участок по получению оксида тория и металлического тория. В 1985 г. была проведена реконструкция ториевого производства и освоен новый вид продукции — нитрат тория. В настоящее время монацит в России не перерабатывают.

В 12 км от г. Красноуфимска Свердловской области вблизи железнодорожной станции Зюрья (пос. Зюрья) складировано более 80 000 тонн монацитового концентрата, в основном вывезенного из Северной Кореи. Это бывший госрезерв СССР. Данное хранилище было построено в 1941–1942 гг. для хранения стратегического запаса продовольствия и имело 19 деревянных складских помещений размером 85×14 м,

подъездные железнодорожные пути к складам, производственную инфраструктуру, бытовые и жилые помещения для персонала объекта. С начала 1960 гг. в течение нескольких лет эти сооружения и дополнительно построенные 4 металлических склада были заполнены концентратами монацита в ящиках по 50 кг и перешли в ведение предприятия п/я 118, затем — «Каменный пояс» и комбината «Победа». В 1994 г. распоряжением Правительства РФ монацитовый концентрат был передан в собственность Свердловской области; для оперативного управления этим имуществом было создано областное государственное учреждение «УралМонацит».

Вопрос о переработке этого концентрата в 90-е г. XX в. возник в связи с необходимостью решения экологической проблемы — радиационный фон на территории Зюрзинских складов в несколько раз превышал норму, заражению подверглись почва и поверхностные воды. В рамках областной государственной целевой программы «Экология и природные ресурсы Свердловской области» в 2004–2007 гг. было выделено более 250 млн руб. В результате выполнено более 40 мероприятий, позволивших обеспечить экологическую, радиационную и пожарную безопасность на базе хранения монацитового концентрата в Красноуфимском округе. В частности, были укреплены стены складов, построены внешние металлические ангары и новый забор, выполнены работы по отведению поверхностных и паводковых вод, осуществлен монтаж систем радиационного и пожарного контроля и т. д. За счет перечисленных мер удалось стабилизировать экологическую ситуацию под г. Красноуфимском.

Тем не менее, задача переработки монацитового концентрата, без сомнения, актуальна. Причем в настоящее время в России монацитовый концентрат рассматривается не как источник тория, а как доступное сырье для производства редкоземельной продукции.

6.3. Обогащение монацитовых руд

Целью процесса обогащения является максимальное обогащение бедной рудной массы по ценному компоненту для удешевления последующей переработки. Результат процесса — рудный концентрат, состоящий, в основном, из минерала ценного компонента. Мона-

цитовые руды (пески) являются сложными по составу (комплексными). Кроме монацита они содержат много других — попутных минералов, таких как ильменит — FeTiO_3 , циркон — ZrSiO_4 , рутил — TiO_2 , кварц — SiO_2 и другие (табл. 9).

Таблица 9

Минералогический состав шлихового материала монацитовых песков Египта

Минерал	Доля, %	Минерал	Доля, %
Ильменит — FeTiO_3	50,57	Авгит — $\text{Ca (Mg, Fe) [(Si, Al)_2O_6]}$	10,75
Магнетит — Fe_2O_3	15,16	Кварц — SiO_2	7,29
Циркон — ZrSiO_4	7,29	Роговая обманка — $\text{Ca}_2 (\text{Mg, Fe, Al})_5 (\text{Al, Si})_8 \text{O}_{22} (\text{OH})_2$	2,38
Монацит*	1,06	Полевой шпат — CaF_2	0,10
Рутил — TiO_2	1,04	Кальцит — CaCO_3	1,12
Гранат — $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	1,93	прочие	1,31

* — содержание монацита в рудах обычно составляет от 0,5 до 2,0 мас. %, хотя в некоторых богатых по торию монацитовых песках оно достигает до 40 %.

В результате обогащения получают кроме монацитового концентрата продукты других элементов. В литературе описано несколько схем обогащения. Они основаны на различии плотностей различных минералов (гравитационные методы), магнитной восприимчивости, различном поведении в сильных электрических полях. Не исключается применение флотационного обогащения. Все схемы являются комплексными. В ходе обогащения монацита необходимо соблюдать меры радиационной безопасности.

При обогащении прибрежно-морских и аллювиальных россыпей, содержащих рутил, ильменит, циркон и другие ценные минералы, необходимо применять комплексный подход, имеющий своей целью получение индивидуальных концентратов различных минералов при обеспечении высокого извлечения из исходной руды.

Монацитсодержащие россыпи обычно добывают открытыми способами. Несмотря на многообразие технологических схем, первый этап обогащения почти всегда включает операции отделения пустой породы и гравитационное концентрирование тяжелых минералов.

С целью удаления непесковых фракций проводят дезинтеграцию руды, ее обесшламливание и последующее грохочение. Дезинтеграцию обычно осуществляют в скрубберах, для обесшламливания ис-

пользуют гидроциклоны и струйные зумпфы. Классификацию руды проводят с использованием грохотов и барабанов различной конструкции. Возможна реализация процессов дезинтеграции и мокрого грохочения в одном аппарате — скруббер-бутаре. После грохочения в отвал выделяется крупная галька, не содержащая монацита, а остальная часть отправляется на получение черногового концентрата гравитационными методами.

Гравитационное обогащение проводят в каскаде гидроциклонов, винтовых сепараторов, отсадочных машин, пневматических и концентрационных столов. Более эффективно применение высокопроизводительных многоярусных конусных сепараторов.

Далее проводят выделение индивидуальных минералов — монацита, ильменита, циркона, рутила, граната и т. д., основанное на разнице их физических свойств. Для этого используют комбинацию электромагнитных, электрических и флотационных способов. Последовательность операций доводки зависит от состава концентрата.

На рис. 13 приведен пример технологической схемы по обогащению богатой монацитовой руды с использованием метода электромагнитной сепарации. Исходный монацитосодержащий песок дезинтегрируют и гравитационными методами получают черновой концентрат, содержащий до 60 % монацита. После сушки черновой концентрат разделяется по крупности зерна на фракции (классы). Для получения монацитового концентрата применяют двукратную магнитную сепарацию, которую осуществляют на электромагнитных сепараторах. Метод выделения монацита основан на том, что он является среднепарамагнитным минералом, в то время как магнетит и в меньшей степени ильменит — сильные парамагнетики, а циркон и рутил практически диамагнитны. В ходе электромагнитной сепарации происходит разделение компонентов черногового концентрата на три вида:

- 1 — продукты слабого магнитного поля (магнетит);
- 2 — продукты сильного магнитного поля, подразделяющиеся в свою очередь на: а) из-под первого полюса магнита — ильменит, гематит; б) из-под второго полюса магнита — тонкие зерна ильменита, гранат, эпидот, турмалин; в) из-под третьего полюса магнита — грубые зерна монацита с небольшим количеством циркона, рутила и граната; г) из-под четвертого полюса магнита — тонкие зерна монацита;
- 3 — немагнитные продукты (циркон, рутил и минералы пустой породы).

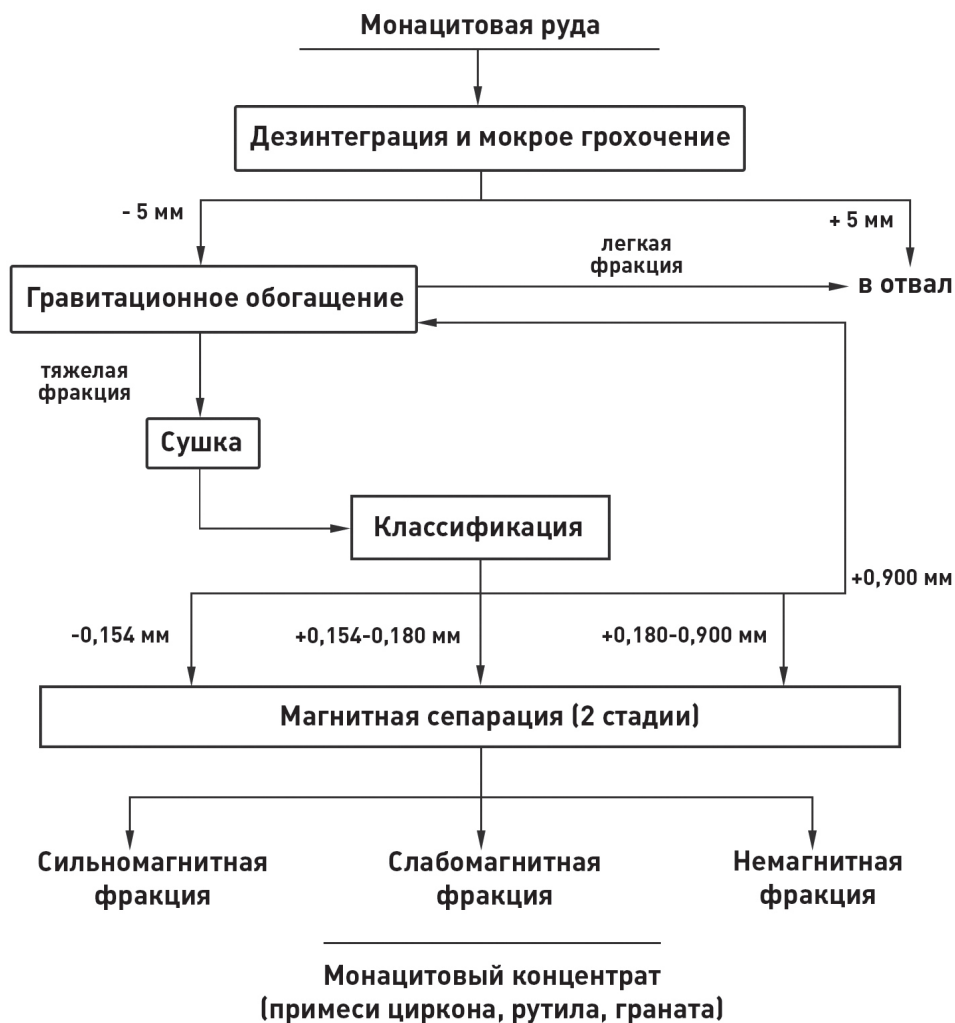


Рис. 13. Схема обогащения монацитовых руд с использованием метода электромагнитной сепарации

Если в коллективном концентрате преобладает рутил, то процесс доводки включает стадию электростатической сепарации. Она основана на том, что магнетит, ильменит, рутил и хромит являются проводниками, а монацит, циркон, алюмосиликаты и кварц не проводят электрический ток. Пример технологической схемы по обогащению австралийских монацитовых песков, включающей стадии электростатической и электромагнитной сепарации, представлен на рис. 14.

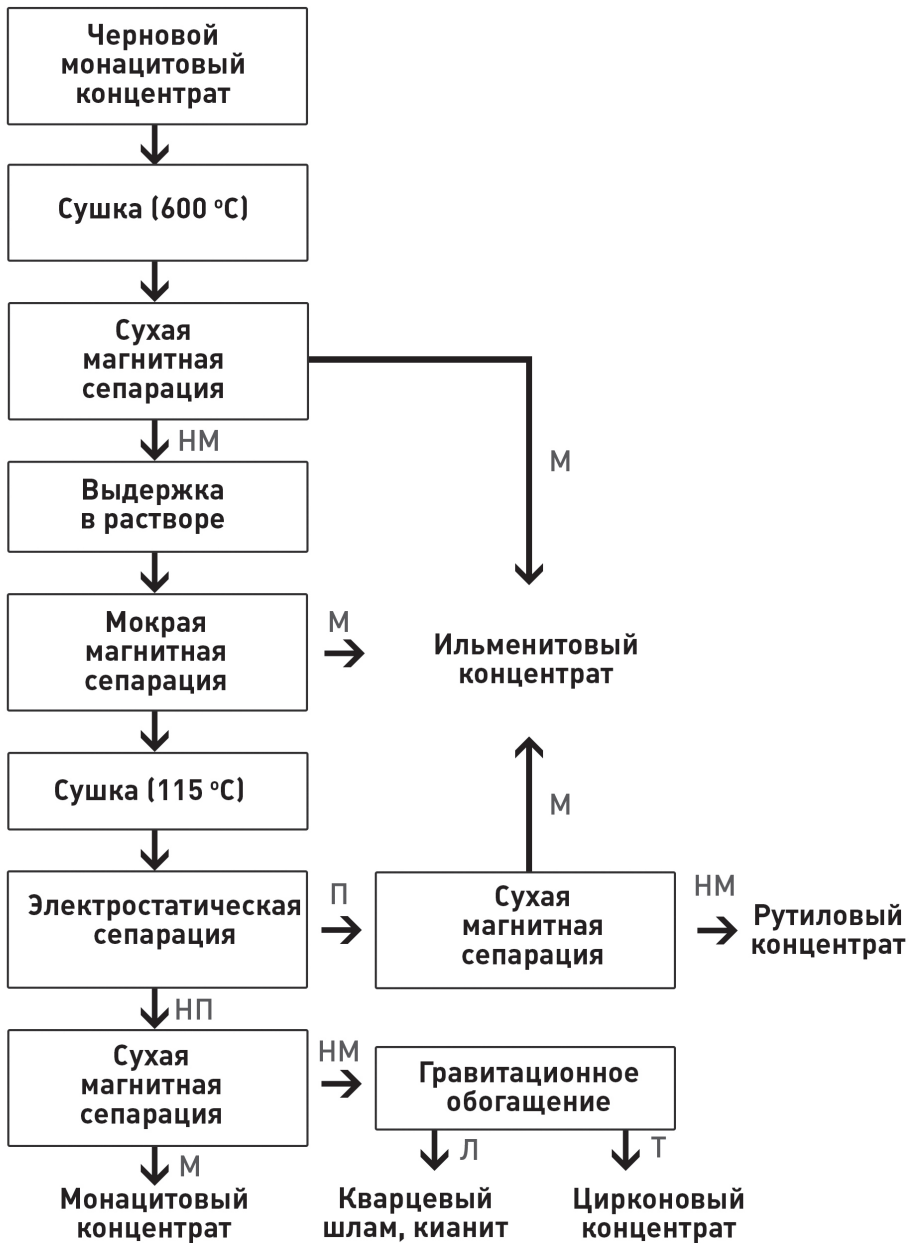


Рис. 14. Схема обогащения монацитовых руд с использованием методов электростатической и электромагнитной сепарации (М — магнитная фракция, НМ — немагнитная фракция, П — проводящий материал, НП — непроводящий материал, Л — легкая фракция, Т — тяжелая фракция)

Черновой концентрат после гравитационного обогащения и сушки подвергают последовательно сухой и мокрой электромагнитной сепарации для выделения ильменита. Затем в ходе электростатической и перемешивающей магнитной сепарации выделяют рутиловый концентрат. На следующей стадии в ходе электромагнитной сепарации в сильном магнитном поле получают монацитсодержащий продукт. Немагнитная фракция после выделения монацита направляется на извлечение тяжелого циркона в каскаде винтовых сепараторов и концентрационных столов.

Примером обогащения коренных монацитовых руд может являться процесс, внедренный в 60-е г. XX в. на фабрике «Стинкампскраал» (ЮАР), для переработки жильных руд одноименного месторождения (см. рис. 15).

Это месторождение расположено в пустынной местности в безводном и малонаселенном районе. Основными минералами в руде являются монацит, апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, циркон, магнетит, пирит FeS_2 , халькопирит CuFeS_2 и малахит $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Монацит ассоциирован с апатитом, оба фосфата в сумме составляют более 80 % рудной массы. Фосфаты в различной степени замещены сульфидами, в результате чего зерна монацита покрыты пленкой сульфидов и оксидов. Циркон является акцессорным минералом и находится в виде изолированных включений между зернами монацита и апатита.

Проведенные предварительные исследования показали, что обогащение на концентрационных столах и отсадочных машинах дает богатый продукт, но при этом наблюдаются значительные потери монацита со шламами. Электростатическое и магнитное обогащение также оказалось непригодным. Поэтому было предложено использовать флотационные методы. Монацит успешно флотируется катионными собирателями и олеиновой кислотой, олеатом натрия и их заменителями при $\text{pH} = 7-11$. Сильными депрессорами монацита являются серная и фосфорная кислота, более слабыми — жидкое стекло (водный раствор силикатов натрия и/или калия) и танин. Эффективным регулятором флотации является сульфид натрия. Предварительная обработка минералов растворами сульфида натрия приводит к полному подавлению пироксена и циркона и не изменяет флотиремости монацита олеатом натрия.

В первую очередь целесообразно флотировать медные минералы. Хорошие результаты флотации халькопирита и малахита были достиг-

нуты при обработке руды содой и последующей флотации с использованием смеси изопропилового ксантогената натрия $((\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-(\text{C}=\text{S})\text{S})\text{Na}$ с сульфидом натрия и сосновым маслом. Затем добавляют олеиновую кислоту и флотируют монацит.

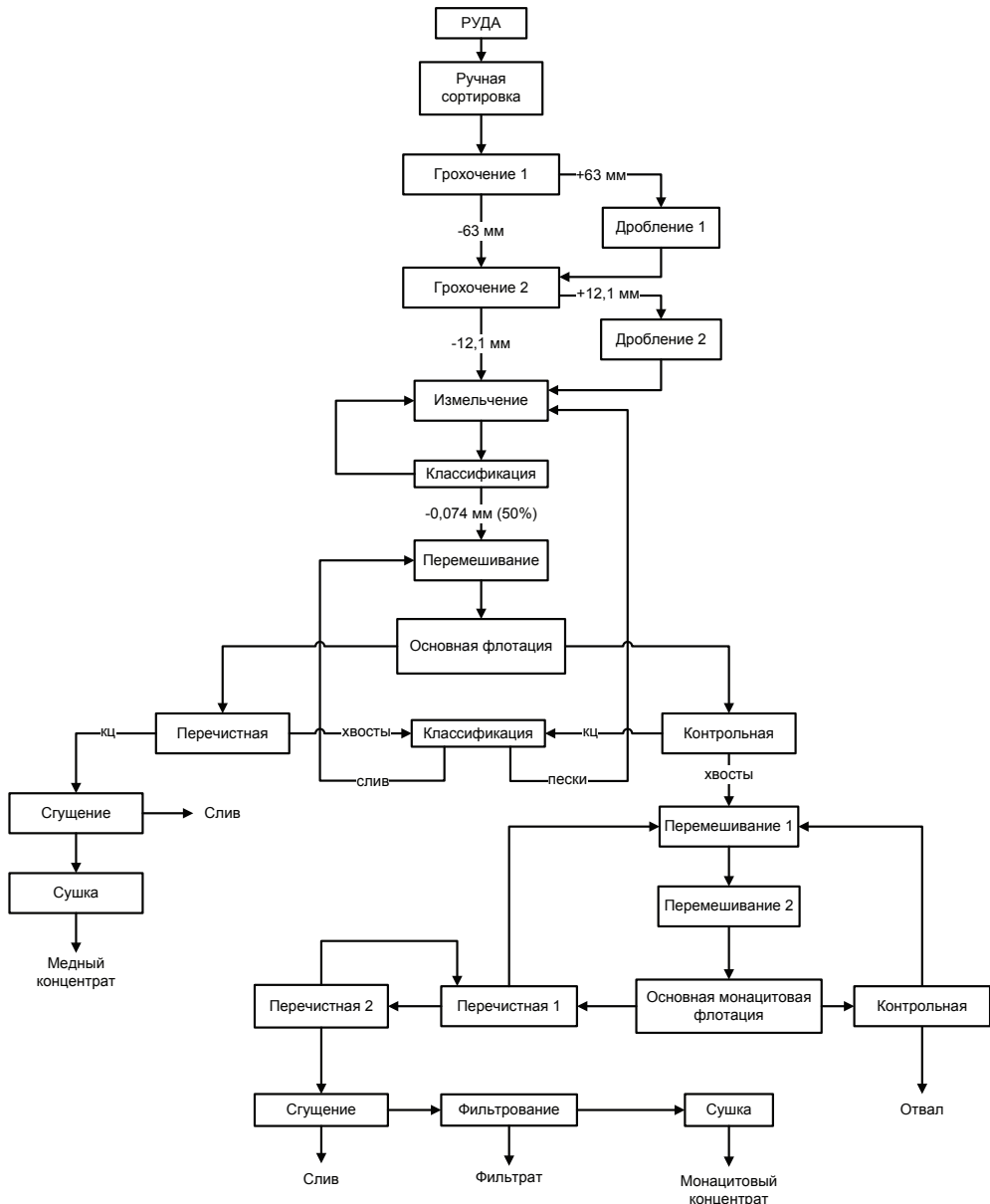


Рис. 15. Технологическая схема обогащения коренных монацитовых руд

Процесс обогащения монацита включает следующие операции. Руду из шахтного бункера сортируют на конвейерной ленте для удаления пустой породы. Затем после дробления и тонкого измельчения руда поступает на медную флотацию. Перед медной флотацией пульпу перемешивают со смесью гидросульфид натрия, изопропилового ксантогената натрия и соснового масла при $\text{pH} = 7,9\text{--}8,1$. Хвосты контрольной флотации обрабатывают реагентами в двух последовательно установленных контрольных чанах. В первый чан добавляют жидкое стекло и соду, во второй — олеиновую кислоту. Обработанная пульпа при $\text{pH} = 8,4$ поступает в шестикамерную флотационную машину, причем в третью и пятую камеру добавляют олеиновую кислоту. Черновой монацитовый концентрат подвергают двухкратной перерешетке, а хвосты — контрольной флотации. В перерешеточные операции добавляют жидкое стекло. Концентрат сгущают с добавлением серной кислоты, чтобы понизить pH пульпы до 6. Затем его фильтруют, сушат и отправляют потребителю.

Суммарный расход флотационных реагентов на фабрике составляет (г/т концентрата): гидросульфит натрия — 100–250, изопропиловый ксантогенат натрия — 25–50, пенообразователь — 10–25, олеиновая кислота — 17–50, жидкое стекло — 1250–2500, сода — 250–500, серная кислота — 500.

При флотации монацитовой руды, содержащей 33,9–35,8 % суммы оксидов редкоземельных элементов, получены монацитовые концентраты с содержанием 48–49 % суммы оксидов редкоземельных элементов при извлечении 97,1–97,9 % и хвосты с содержанием суммы РЗО 2,2–2,6 %.

Примерный химический состав различных монацитовых концентратов после обогащения, мас. %: ThO_2 — 4–9, Ln_2O_3 — 48–65, U_3O_8 — 0,1–0,4, P_2O_5 — 26–28, TiO_2 — 0,2–1,8, ZrO_2 — 0,1–0,5, Fe_2O_3 — 0,8–2, SiO_2 — 0,7–3, Al_2O_3 — 0,1–0,8, CaO — 0,2–0,5, влажность — до 0,3.

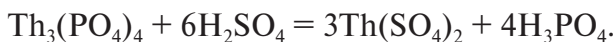
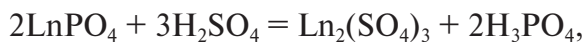
7. ПЕРЕРАБОТКА МОНАЦИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Переработка (монацитовых) концентратов подразумевает отделение извлекаемого металла (тория) от основной массы сопровождающих элементов и концентрирование его в растворе или осадке.

Вскрытие монацита может вестись различными способами. Наибольшее распространение в СССР и в мире получили серно-кислый и щелочной методы.

7.1. Сернокислотный способ

Сернокислотный способ вскрытия монацита (см. рис. 16) основан на реакциях:



Монацит, измельченный до 0,1 мм, можно разложить серной кислотой с концентрацией более 50 %, однако на практике используют 93 %-ную кислоту. Сульфатизацию проводят при 180–210 °С, повышение температуры выше 250 °С приводит к образованию безводного дифосфата тория ThP_2O_7 , не растворяющегося в сульфатных растворах. Расход кислоты составляет 1,5–2,5 т на 1 т концентрата, что превышает теоретически необходимое количество в 2,5–3 раза. Присутствующий в концентрате минерал торит также разлагается



Рутил, циркон и гранат в основной своей массе не реагируют с серной кислотой.

Процесс сульфатизации проводят периодически в чугунных реакторах с мешалками или трубчатых вращающихся аппаратах в течение

2–4 ч с непрерывной загрузкой и выгрузкой реакционной массы. При этом достигается практически полное разложение монацита. Сульфатизация сопровождается выделением большого количества паров SO_3 и радиоактивного газа торона, поэтому для обеспечения нормальных условий труда и устранения вредного воздействия на окружающую среду требуется не только хорошая вентиляция, но и надежная система улавливания и обезвреживания газов. Тяжелые сернистый газ и радон улавливают с помощью системы электрофильтров.

Полученную после сульфатизации реакционную массу выщелачивают водой при $T : Ж = 1 : 12$ (по отношению к монациту) с целью полного перевода в раствор сульфатов РЗЭ и тория. Процесс ведут в освинцованных реакторах. Т. к. растворимость сульфатов РЗЭ понижается при повышении температуры, то выщелачивание проводят холодной водой. В конце процесса температура не должна превышать 20–25 °С. В раствор кроме РЗЭ и Th переходит H_3PO_4 , избыточная H_2SO_4 , примеси, находившиеся в концентрате: Mg, Al, Ti, Fe, U и др.; в нерастворившемся остатке — ZrSiO_4 , TiO_2 , $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, неразложившийся монацит. Вместе с этим осадком удаляют мезоторий (изотоп ^{228}Ra , $T_{1/2} = 6,7$ г.) путем добавления к пульпе BaCl_2 (в количестве 1 кг на т монацита) и осаждения его на носителе BaSO_4 .

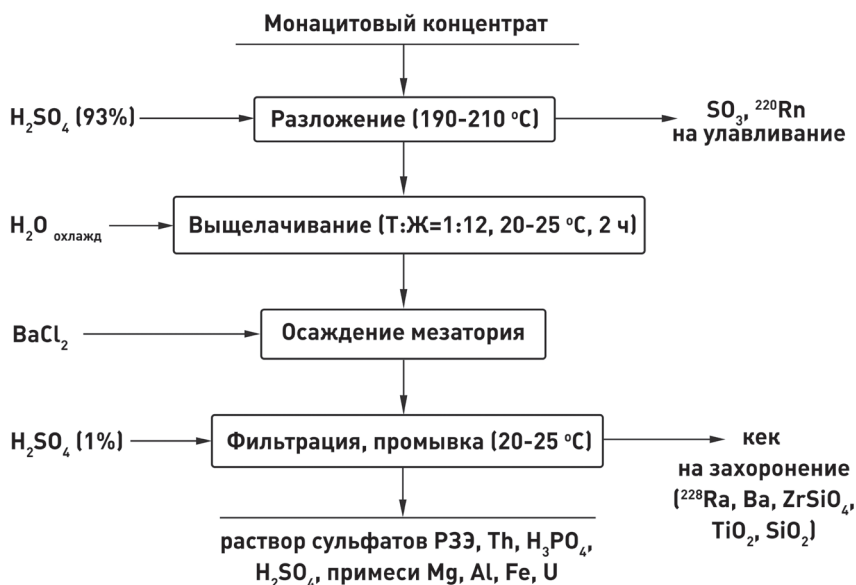


Рис. 16. Вскрытие монацитового концентрата

Следующей задачей является получение технических концентратов тория, т. к. присутствие его на последующих переделах РЗЭ крайне нежелательно вследствие его радиоактивности и высокой токсичности.

Для переработки серно- и фосфорно-кислых растворов предложено большое число методов, из которых исторически наиболее распространен был метод ступенчатой нейтрализации (рис. 17). Он основан на различии рН осаждения фосфатов тория и РЗЭ.

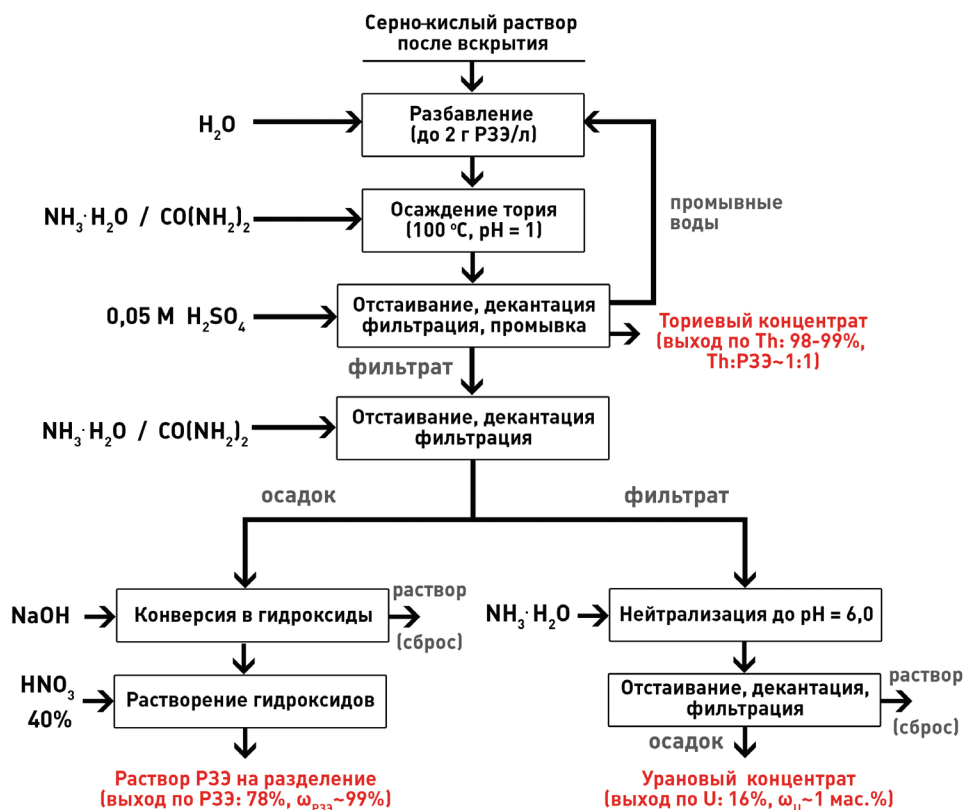


Рис. 17. Схема обработки серно-кислых растворов по методу ступенчатой нейтрализации

Раствор, полученный при выщелачивании, разбавляют до концентрации по РЗЭ 2 г/л, нагревают до кипения и при интенсивном перемешивании нейтрализуют аммиаком до $\text{pH} = 1,0$. При этих условиях малорастворимые двойные сульфаты РЗЭ и аммония удерживаются

в растворе. В осадок выпадает 98–99 % тория в виде гидратированного дифосфата $\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вместе с ним осаждается до 5–8 % РЗЭ, содержащихся в растворе. Однако по отношению к торью в осадке фосфата лантаноиды составляют до 50 %.

После отделения осадка тория раствор нейтрализуют аммиаком до $\text{pH} = 2,3$, при этом в осадок выпадает около 80 % РЗЭ в виде гидрофосфатов $\text{Ln}_2(\text{HPO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и двойных сульфатов с аммонием $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Фильтрат, содержащий небольшое количество РЗЭ и уран, нейтрализуют до $\text{pH} = 6,0$ для получения осадка $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, вместе с которым осаждаются и все оставшиеся в растворе РЗЭ.

Осадок фосфатов и двойных сульфатов РЗЭ подвергают конверсии в гидроксиды обработкой концентрированным раствором NaOH ; гидроксиды растворяют в азотной кислоте и направляют на экстракционное разделение.

В этом способе торий довольно полно выделяется за одну операцию, но РЗЭ и, особенно, уран «размазываются» по фракциям (см. табл. 10), что вызывает необходимость проведения дополнительных операций по извлечению их из осадков.

Операции ступенчатой нейтрализации требуют жесткого регулирования pH растворов и создания таких условий, которые исключали бы местные пересыщения. Обычный способ приливания раствора осадителя даже при интенсивном перемешивании и подаче раствора распылением не создает необходимых условий. Лучшие результаты дает метод сливания двух растворов. Осаждение газообразным аммиаком, который барботируется воздухом через раствор, позволяет избежать разбавления раствора, которое происходит при обычном способе осаждения, и почти полностью исключает возникновение местных пересыщений. Идеальным же является метод «гомогенного» осаждения. Сущность его заключается в том, что осадитель образуется в результате медленно протекающей реакции во всем объеме раствора. Для этой цели используют карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, который является очень слабым основанием. При комнатной температуре он почти не гидролизуются, но при 90–100 °С гидролиз идет с достаточной для технологии скоростью



Этот способ был предложен для более селективного осаждения гидроксидов РЗЭ, тория, урана.

Таблица 10

**Состав осадков и распределение тория, лантаноидов
и урана по фракциям при ступенчатой нейтрализации**

Продукт	pH _{осаждения}	Состав осадков в пересчете на смесь оксидов, %			Извлечение во фракцию, % от исходного количества		
		ThO ₂	Ln ₂ O ₃	U ₃ O ₈	ThO ₂	Ln ₂ O ₃	U ₃ O ₈
Ториевый концентрат (непромытый)	1,2	47,5	51,9	0,6	99,1	18,4	28,0
Ториевый концентрат (промытый)	1,2	68,2	31,0	0,8	99,1	7,5	28,0
Промывной раствор	1,2	—	—	—	—	10,9	—
Осадок РЗЭ	2,3	0,2	99,3	0,5	0,9	78,5	56,0
Урановый концентрат	6,0	—	96,7	3,3	—	3,5	16,0

Метод осаждения фторидов (см. рис. 18) основан на том, что фториды тория и РЗЭ нерастворимы в кислой среде и избытке HF. За счет осаждения малорастворимых фторидов тория и РЗЭ происходит освобождение от большого объема фосфорно-кислых растворов и очистка от примесей Al, Fe, Zr, Ti и U(VI).

Осаждение ведут в гуммированных реакторах при температуре 80—90 °С за 1 ч. Подогрев ведут острым паром. Плавиковая кислота берется в количестве 110 % от стехиометрического. Избыток фторид-ионов необходим для перевода в нерастворимую форму положительно заряженных ториевых фторидных комплексов.

Отфильтрованные и отмытые от сульфат-ионов фториды обрабатывают 40 %-ным раствором NaOH при 80—90 °С в течение 1—2 ч (избыток — 200 %). При этом все РЗЭ переходят в гидроксиды Ln(OH)₃, торий — в смесь гидроксида и гидроксифторидов Th(OH)_nF_{4-n}. Процесс ведут в стальных реакторах. Полученные гидроксиды должны быть тщательно отмыты от фтор-ионов.

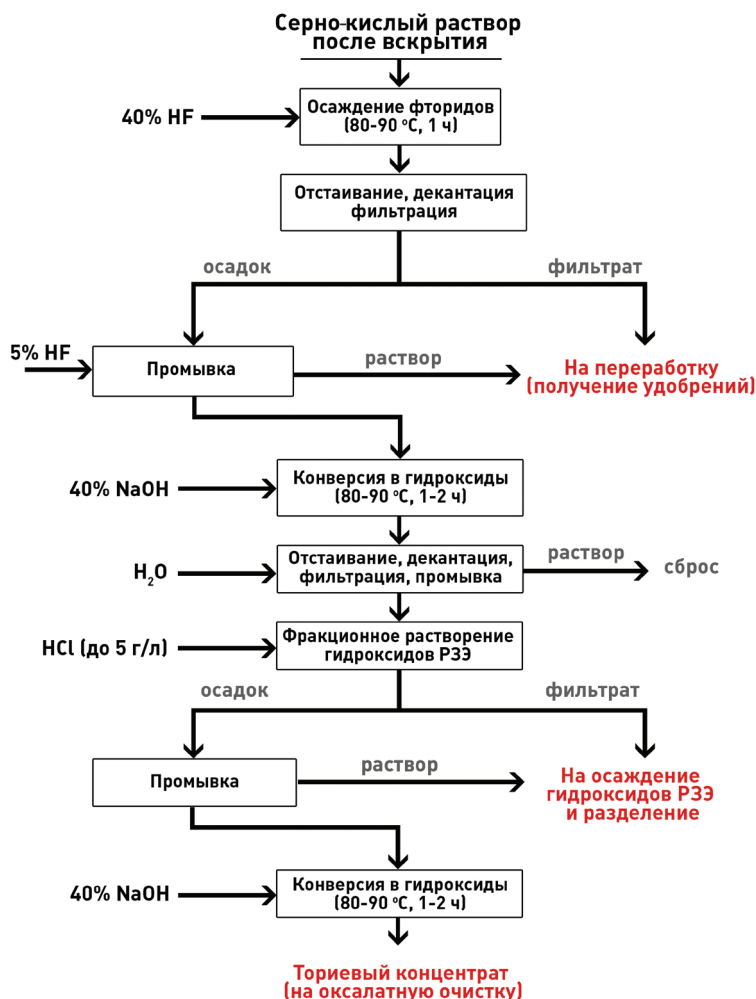


Рис. 18. Схема переработки растворов после сернокислотного вскрытия монацита методом осаждения фторидов

На следующем этапе осадок гидроксидов обрабатывают соляной кислотой так, чтобы в конце фракционного растворения РЗЭ кислотность была 5 г/л. При этом подавляющая часть редких земель растворяется с образованием хлоридов. Торий в виде гидроксида остается в осадке (содержание тория в осадке составляет от 50 до 80 % в расчете на оксиды). Осадок гидроксида тория промывают водой. Промывные воды объединяют с раствором хлоридов РЗЭ и направляют на получение редкоземельного концентрата. Для этого проводят осаждение гидроксидов

РЗЭ щелочью, причем последняя берется в количестве 200 % от стехиометрического в расчете на оставшиеся в растворе редкие земли.

Осадок гидроксида тория растворяют в соляной кислоте таким образом, чтобы после растворения и разбавления кислотность по HCl составляла 3 моль/л. Из полученного раствора действием щавелевой кислоты, которая берется в количестве 115 % от стехиометрически необходимого на торий, осаждают оксалаты. В этих условиях осаждение тория происходит количественно, а большая часть РЗЭ остается в растворе. Оксалат тория отфильтровывается, промывается разбавленным раствором щавелевой кислоты и направляется на дальнейший аффинаж.

Достоинствами фторидного способа являются универсальность метода, небольшие (особенно по сравнению с методом ступенчатой нейтрализации) объемы растворов. В данном методе достигается достаточно полное разделение тория и редкоземельных элементов.

К недостаткам способа следует отнести большое число операций и агрессивность плавиковокислых растворов (необходимо гуммирование аппаратуры). Эти факторы определяют увеличение экономических затрат на производство. Кроме того, данный метод, как и любое продолжение сернокислотного вскрытия, невыгодно отличается большим ущербом для экологии.

Метод осаждения двойных сульфатов РЗЭ и натрия (см. рис. 19) позволяет провести грубое разделение РЗЭ на цериевую и иттриевую подгруппы. Он основан на том, что двойные сульфаты легких лантаноидов плохо растворяются в насыщенных растворах сульфатов щелочных металлов, а тяжелых — намного лучше. Так, например, растворимость двойных сульфатов РЗЭ и калия типа 1 : 1 в насыщенных растворах K_2SO_4 , г/л: Sm — 0,5; Gd — 7,7; Y — 46,7.

К раствору после выщелачивания монацита добавляют Na_2SO_4 в количестве 50–55 % от массы монацита: в осадок при этом выпадают двойные сульфаты цериевой подгруппы $NaLn(SO_4)_2 \cdot xH_2O$ и 50 % тория в виде сульфата $Th(SO_4)_2 \cdot xH_2O$. Отфильтрованный на центрифуге и промытый 2 %-ным раствором Na_2SO_4 осадок двойных сульфатов имеет влажность до 15 % и содержит до 0,5 % смеси H_2SO_4 и H_3PO_4 . Для разложения двойных сульфатов к их водной суспензии добавляют NaOH (кусковой или насыщенный раствор) с избытком 10 % против теоретически необходимого количества. К концу разложения получают раствор с концентрацией Na_2SO_4 около 28 %, который возвращают

ся в оборот. Полученный осадок промывается горячей водой, фильтруется и для окисления церия сушится на воздухе при 120 °С. Затем просушенный осадок растворяют в азотной кислоте и экстракцией ТБФ селективно удаляют торий и церий.

Раствор, содержащий иттриевые РЗЭ и торий, можно перерабатывать разными способами: 1) осадить РЗЭ в виде карбонатов $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ добавлением Na_2CO_3 ; торий и уран, образующие растворимые комплексы $[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$ и $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_4]^{6-}$, остаются в растворе; 2) осадить оксалат тория, РЗЭ при этом остаются в растворе, т. к. их оксалаты лучше растворяются в серной кислоте. Осадок оксалатов в пересчете на оксиды содержит ~90 % ThO_2 и ~10 % Ln_2O_3 .

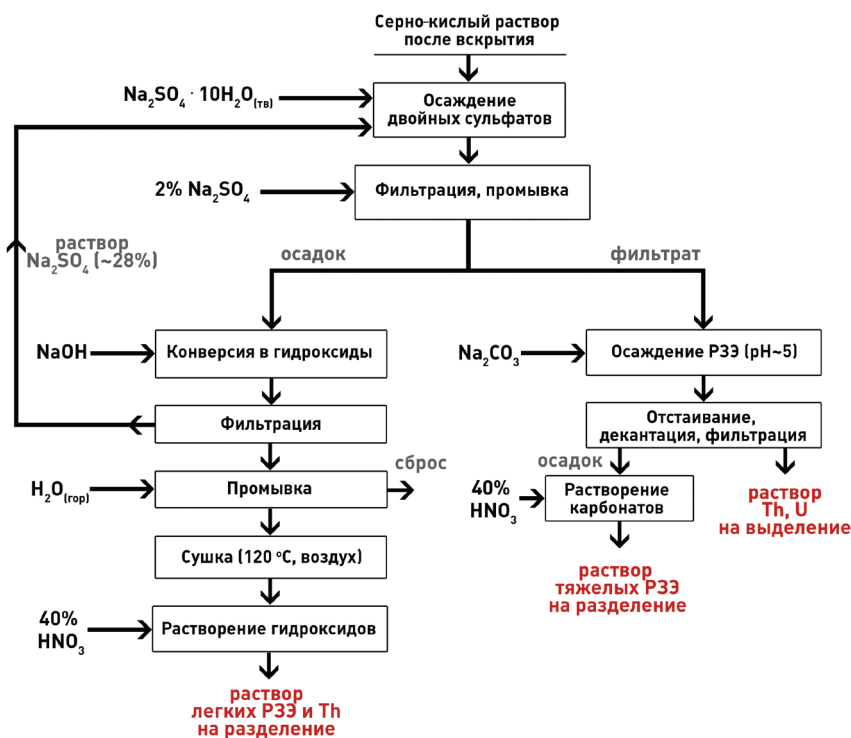


Рис. 19. Схема обработки серно-кислых растворов осаждением двойных сульфатов

При высоком содержании в концентратах урана используют метод осаждения оксалатов. Раствор после выщелачивания разбавляют до 15 г/л РЗЭ, нейтрализуют аммиаком до $\text{pH} = 1,5$ и осаждают торий

и РЗЭ 10 %-ным раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Горячим раствором NaOH оксалаты переводят в гидроксиды, которые растворяют в HNO_3 и направляют на экстракцию ТБФ. Большая часть оксалата натрия направляется в оборот, им частично заменяют щавелевую кислоту. Этим способом торий извлекается полностью, РЗЭ — на ~98 %, уран — на 90 %; причем последний далее извлекают ионным обменом.

Метод осаждения двойных калиевых сульфатов (см. рис. 20) основан на низкой растворимости двойных сульфатов калия с торием и цериевыми РЗЭ. Т. к. содержание иттриевых РЗЭ в монаците составляет около 3 %, а цериевых — 97 %, основная масса редкоземельных элементов осаждается вместе с торием.

Раствор после выщелачивания сульфатной массы обрабатывают насыщенным раствором сульфата калия при 80–90 °С. При этом в осадок выпадают малорастворимые двойные сульфаты состава $2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Они имеют кристаллическую структуру, хорошо отстаиваются и фильтруются. Для того чтобы осаждение тория было полным, избыточная концентрация сульфата калия должна составлять 40–50 г/л. Продолжительность созревания крупнокристаллического осадка — 1–2 часа.

Далее осадок отфильтровывают и после промывки 4 %-ным K_2SO_4 двойные сульфаты конвертируют в гидроксиды 40 %-ным NaOH при 90 °С (избыток — 10 % в расчете на стехиометрию, время обработки — 2 ч). Полученную смесь гидроксидов промывают водой, после чего осадок растворяют в концентрированной соляной кислоте, взятой в незначительном избытке. После растворения осадка раствор разбавляют и затем при интенсивном перемешивании нейтрализуют до $\text{pH} = 4,5\text{--}5$ раствором аммиака. При этом фракционно осаждаются $\text{Th}(\text{OH})_4$. Для лучшей коагуляции осадка гидроксида тория пульпу нагревают до 80–90 °С.

При тщательном проведении операции фракционного осаждения гидроксида тория последний содержит не более 2–3 % РЗЭ (от их исходного содержания в растворе). Полученный продукт является техническим концентратом тория и направляется на аффинаж. Маточный соляно-кислый раствор отправляют на получение концентрата редкоземельных элементов и последующее их разделение. Важно отметить, что в случае, когда содержание РЗЭ в полученном ториевом концентрате превышает требуемое, возможно проведение повторной операции растворения осадка гидроксидов и фракционного осаждения тория.

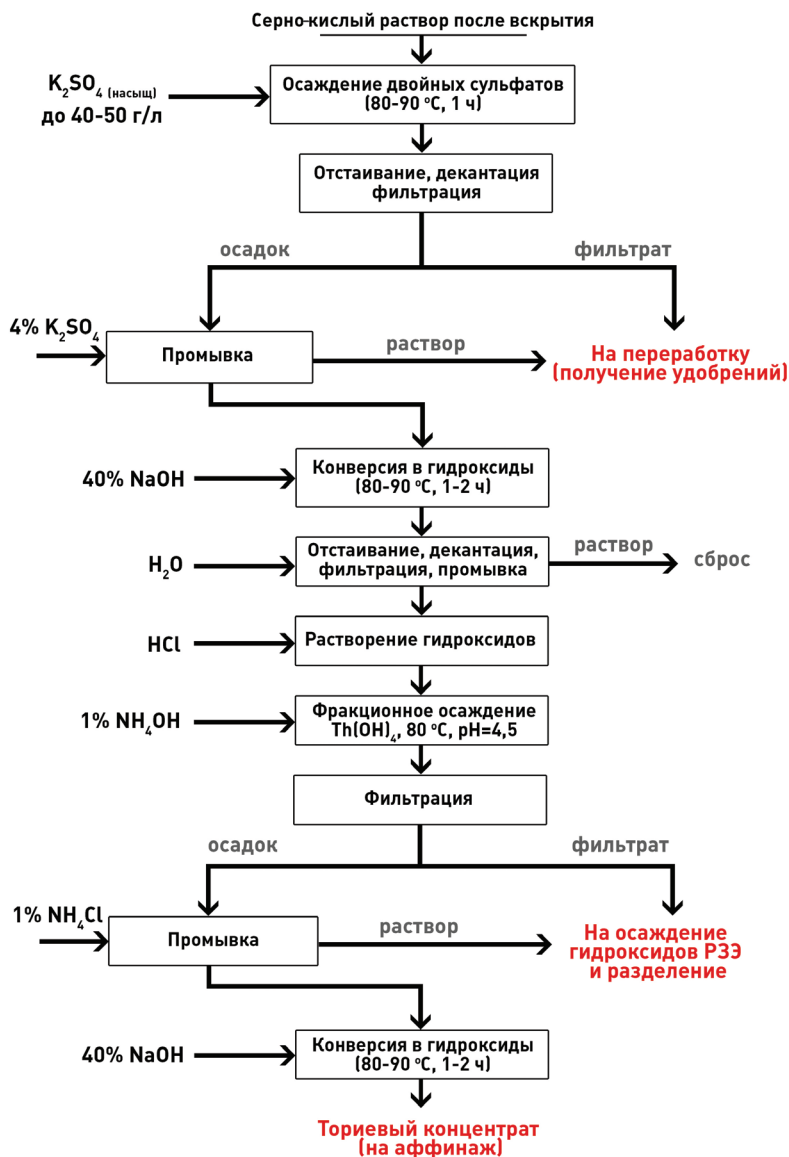


Рис. 20. Схема переработки растворов после сернокислотного вскрытия монацита методом осаждения двойных калиевых сульфатов

В начале 50-х г. прошлого века в США для выделения тория ядерной чистоты был разработан оксалатный метод переработки сернокислых растворов (см. рис. 21). Данный способ в зарубежной литературе носит название «Iowa process», т. к. был разработан в институте атомных исследований университета штата Айова.

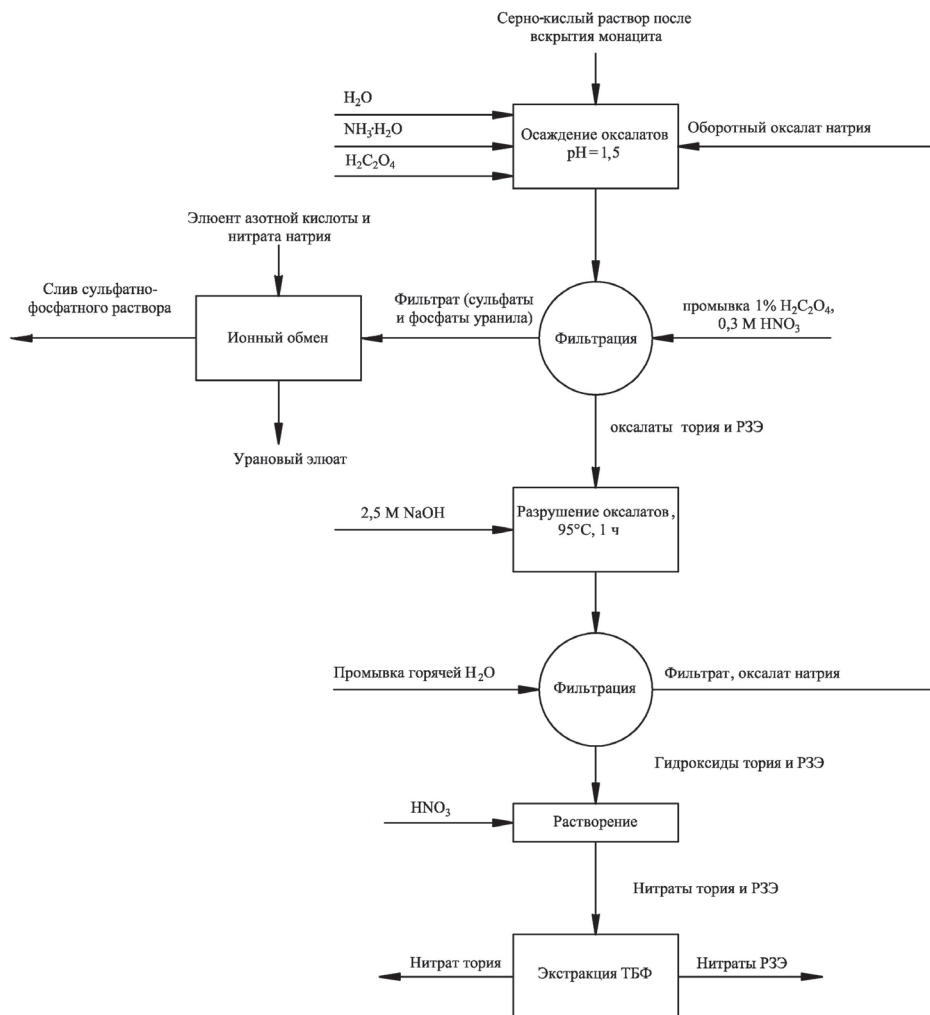


Рис. 21. Схема переработки растворов после сернокислотного вскрытия монацита оксалатным методом

Раствор после серно-кислого вскрытия разбавляют пятикратным объемом воды, чтобы получить концентрацию РЗЭ и тория, при которой возможно осаждение их оксалатов, и исключено образование фосфатов. Далее повышают рН раствора до 1,5 добавлением концентрированного аммиака. После этого проводят осаждение оксалатов тория и РЗЭ, для чего к раствору приливают 10 %-ный раствор щавелевой кислоты и оборотный раствор оксалата натрия. Для полноты осаждения тория и РЗЭ необходим 10 %-ный избыток осадителя. При этих условиях уран в виде сульфатных комплексов уранила удерживается в растворе.

живается в растворе. Полученный осадок фильтруют на барабанном фильтре и там же промывают 1 %-ным раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в разбавленной 0,3 молярной азотной кислоте. Необходима тщательная отмывка осадка от сульфат- и фосфат-ионов, которые препятствуют последующему экстракционному разделению тория и РЗЭ.

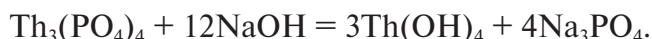
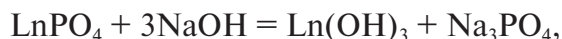
Уран из маточного раствора после осаждения тория и РЗЭ выделяют с помощью ионного обмена. Поскольку уран связан в отрицательно заряженные сульфатные комплексы, в качестве сорбента используют анионообменные смолы, в частности Дауэкс-1. Со смолы уран десорбируют с помощью раствора, содержащего 0,7 моль/л HNO_3 и 0,5 моль/л NaNO_3 .

Полученный осадок оксалатов конвертируют в гидроксиды, обрабатывая в течение 1 ч раствором гидроксида натрия с концентрацией 2,5 моль/л. NaOH берут в строго стехиометрическом количестве. Гидроксиды тория и РЗЭ фильтруют. Фильтрат, представляющий раствор оксалата натрия в воде, возвращают на осаждение оксалата. Осадок гидроксидов многократно промывают горячей водой, после чего его растворяют в азотной кислоте с концентрацией 8 моль/л, получая раствор, пригодный для экстракционного разделения тория и РЗЭ.

Оксалатный метод переработки сульфатных растворов позволяет при минимуме операций получать концентраты тория, редких земель и урана высокой степени чистоты. Однако высокая стоимость используемых реактивов и большой объем требующих утилизации сбросных растворов делают его неэффективным с экономической точки зрения.

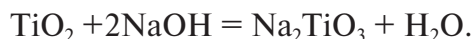
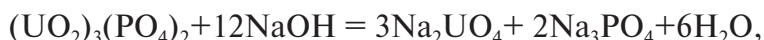
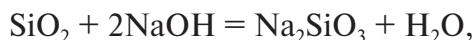
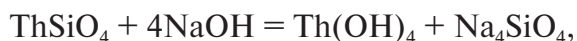
7.2. Щелочной метод

Существует 3 модификации щелочного метода: а) сплавление с едким натром; б) сплавление с содой; в) обработка монацита растворами едкого натра. Во всех трех случаях при вскрытии монацита образуются гидроксид редкоземельных элементов и тория, а также растворимый в воде фосфат натрия:



На практике наиболее выгодным оказался третий вариант (см. рис. 22), т. к. в этом случае гидроксиды РЗЭ и тория легко растворяются в минеральных кислотах, чего нельзя сказать о гидроксидах, полученных спеканием при высокой температуре. Иногда также используют сплавление с содой. При работе с растворами NaOH температура в пределах ≤ 200 °С, процесс периодический. При использовании Na_2CO_3 , имеющей меньшую реакционную способность, температура должна быть более высокой, но ниже плавления Na_2CO_3 (852 °С) процесс может осуществляться как непрерывный.

При щелочном вскрытии протекают побочные реакции:



Важно отметить, что последние три реакции идут медленно. Циркон и гранат раствором щелочи не разлагаются.

Тонкоизмельченный монацитовый концентрат (0,043 мм) обрабатывают 45–50 %-ным раствором NaOH при 140–150 °С в течение 3–4 ч в стальных реакторах под атмосферным давлением. Количество NaOH — 1,5 кг на 1 кг концентрата, что в 3 раза превышает теоретически необходимое. Разложение монацита — 96,5 %. В раствор количественно переводится PO_4^{3-} , а торий и РЗЭ — в осадке в виде гидроксидов.

Полного разложения монацита можно достичь повышением температуры до 200 °С, однако при этом гидроксиды тория и РЗЭ частично дегидратируются и труднее растворяются в кислотах. Поэтому неразложившийся концентрат предпочитают направлять в голову процесса.

После окончания реакции пульпу спускают в бак, где разбавляют промывными водами с последующих операций до содержания NaOH 30 %. Во избежание кристаллизации фосфата натрия пульпу нагревают до 100–110 °С. После выдержки при данной температуре в течение 1 ч (для получения легче фильтруемых осадков) проводят фильтрование горячей пульпы при 80 °С. Для удаления фосфора проводят трехстадийную отмывку, репульпацию при $T : Ж = 1 : 10$, отстаивание и фильтрацию.

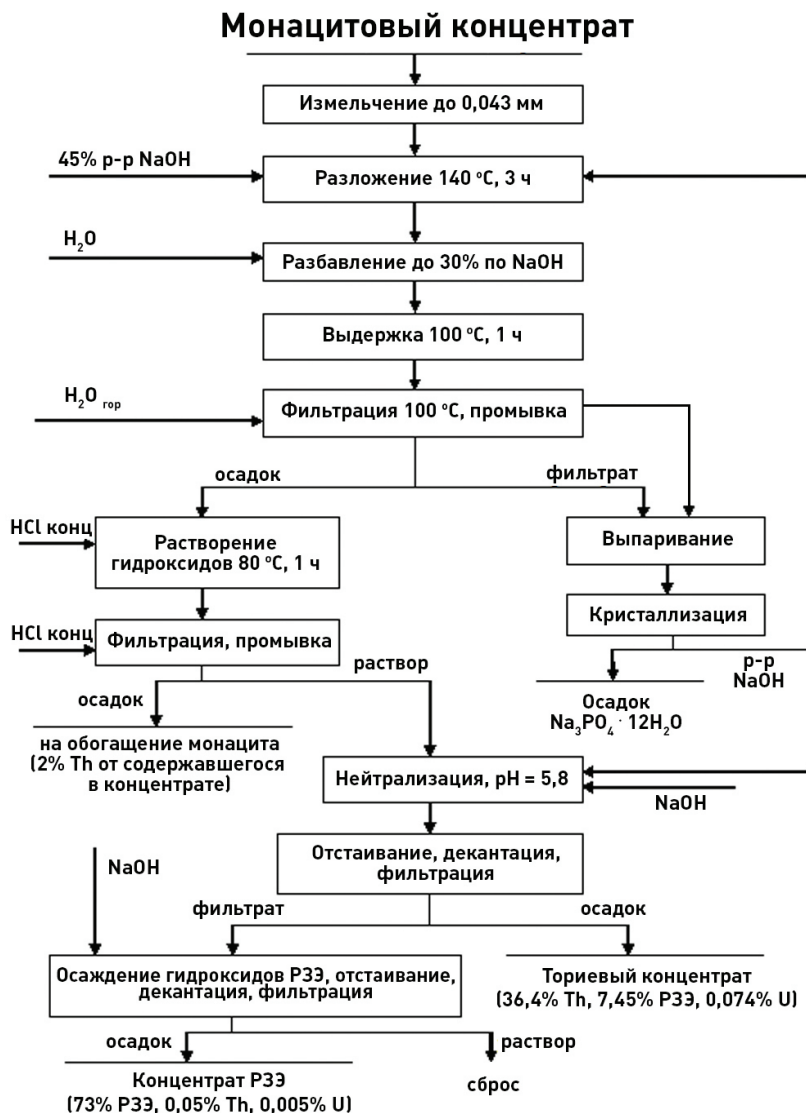


Рис. 22. Схема переработки монацитового концентрата щелочным методом

Фильтрат, содержащий фосфат натрия и избыточную щелочь, выпаривается в выпарных аппаратах до плотности $1,53 \text{ г/см}^3$ при $135\text{--}140^\circ\text{C}$ и поступает на кристаллизацию тринатрийфосфата ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), который является товарным продуктом. Выдержку проводят при 20°C в течение 3 ч.

Тринатрийфосфат выделяется очень полно, т. к. при упаривании в растворе до $\sim 45\%$ повышается концентрация NaOH , что приводит

к уменьшению растворимости $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (в 36 %-ном растворе NaOH она равна всего 1,3 %). Около 50 % фильтрата, содержащего в основном NaOH , направляют на операцию разложения, полностью его утилизировать не удастся вследствие накопления примесей, прежде всего силиката натрия.

Для растворения гидроокисей тория и РЗЭ обычно применяют концентрированную соляную кислоту. Наибольшее распространение нашли два способа.

По первому способу соляную кислоту берут в количестве 125 % от стехиометрического эквивалента, что соответствует примерно 1,5 кг кислоты на 1 кг исходного концентрата. Растворение ведут в эмалированных или гуммированных реакторах. После нагревания при 80 °C в течение 1 ч раствор разбавляют водой. Нерастворимый в соляной кислоте остаток, состоящий в основном из кварца, рутила, ильменита и циркона, отфильтровывают и промывают на фильтре. Типичный состав соляно-кислого раствора: РЗЭ — 64 %, торий — 8,4 %, хлор — 24 %, уран — 0,21 %, железо — 0,85 %, титан — 1,3 %, фосфор — 0,05 %. В раствор переходит около 99,5 % тория и РЗЭ. Из соляно-кислого раствора нейтрализацией аммиаком или едким натром до $\text{pH}=5,8$ осаждают 99,7 % тория в виде гидроксида (pH полного осаждения Th 5,5, pH начала осаждения РЗЭ 6,2–7,8). Вместе с торием осаждается почти весь уран и около 3 % редкоземельных элементов. В осадок переходят из раствора также примеси железа, титана и фосфора. Гидроокисный ториевый концентрат поступает на операции получения чистых соединений тория (~ 35 % Th в концентрате) и извлечения урана (~ 0,8 % U в концентрате). Из фильтрата после осаждения тория дальнейшей нейтрализацией его щелочью осаждают смесь гидроксидов. Высушенный осадок гидроксидов лантаноидов имеет следующий состав: 73 % РЗЭ, 0,05 % Th, 0,05 % U, 0,02 % Fe, 0,4 % Si, 7,9 % Cl.

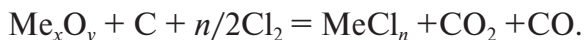
Разработана другая технология, согласно которой растворение осадка гидроокисей лантаноидов после щелочного разложения монацита рекомендуется проводить в две стадии. На первой из них для растворения применяют 10 %-ную соляную кислоту, которую берут в количестве 80 % от теоретического. При установлении в конце выщелачивания $\text{pH}=3,5$ около 85 % редкоземельных элементов переходит в раствор, в то время как весь торий остается в осадке. Осадок растворяют затем в соляной кислоте и из раствора при его нейтрализации до $\text{pH} = 4,2\text{--}4,7$ выделяют ториевый концентрат, в котором соотно-

шение $\text{ThO}_2 : (\text{TR})_2\text{O}_3 = 10 : 1$,

Сравнение сернокислотного и щелочного метода переработки монацитовых концентратов показывает, что сернокислотный метод является более универсальным, им можно перерабатывать различные концентраты, в том числе и бедные, не требуется тонкого их измельчения, метод более экономичен. К числу его недостатков следует отнести «размазывание» РЗЭ, тория, урана по различным фракциям, большое число операций и объем растворов, а также значительный вред для экологии. К преимуществам щелочного метода относится выделение $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в виде товарного продукта, получение довольно чистых концентратов тория и РЗЭ на ранней стадии производственного процесса. Метод более дорогой, но ему отдают предпочтение при получении чистых соединений РЗЭ.

7.3. Хлорирование монацитовых концентратов

Переработка монацитовых концентратов также может быть организована методом хлорирования. В этом случае получается концентрат хлоридов тория и РЗЭ. Способ основан на реакции



Хлориды тория и РЗЭ имеют температуры кипения выше, чем 900°C . Хлорирование можно вести при $700\text{--}800^\circ\text{C}$ в шахтной электропечи. Избыток хлора составляет 30 %. При этом фосфор удаляется в виде окситрихлорида, а железо, кремний, алюминий, цирконий и олово улетучиваются в виде хлоридов.

Вскрытию предшествуют операции смешения, брикетирования, сушки и коксования. Смешение монацита с древесным углем и связующим (мелассой — комовой патокой, являющейся отходом сахарного производства) осуществляют в соотношении примерно $5 : 1$, $5 : 2$. Из полученной пасты готовят брикеты объемом до 8 см^3 . Сушку и коксование осуществляют при $300\text{--}400^\circ\text{C}$ в электрических сушильных шкафах.

Апробированы варианты интенсификации хлорирования монацита с помощью добавок хлорида калия и проведением процесса в солевом расплаве.

8. ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТОРИЯ

В результате переработки обогащенного монацита получают химические концентраты, представляющие собой влажные гидроксиды тория технической степени чистоты. Эти осадки содержат от 40 до 70 % ThO_2 и значительное количество редкоземельных элементов (до 15 % Ln_2O_3). В них присутствуют также примеси фосфора, титана, кремния, железа и других элементов.

Для того чтобы полученный из такого раствора диоксид тория отвечал требованиям атомной энергетики, необходимо провести дополнительные операции аффинажа. При очистке тория до ядерной степени чистоты особенно важно удаление редкоземельных элементов, имеющих высокое сечение захвата нейтронов.

Среди возможных методов очистки ториевых концентратов наибольшее распространение получили способы оксалатной и экстракционной очистки.

8.1. Оксалатная очистка

Технологическая схема очистки ториевых концентратов методом оксалатной очистки представлена на рис. 23.

В ходе оксалатной очистки исходный ториевый концентрат должен находиться в форме технического гидроксида тория, тщательно очищенного от анионов. Осаждение оксалатов проводится в несколько стадий, но всегда из горячих соляно-кислых растворов (3 М HCl , ~10 %) при 90 °С. Повышенные температуры требуются для образования крупнокристаллических хорошо фильтруемых осадков.

Первое осаждение проводят в течение 2 часов при добавлении 5 %-ной щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) в количестве на 15 % больше, чем необходимо для перевода тория в осадок. В этих условиях весь

торий переходит в оксалат (его растворимость меньше, чем растворимость оксалатов редких земель), а часть РЗЭ остается в растворе.

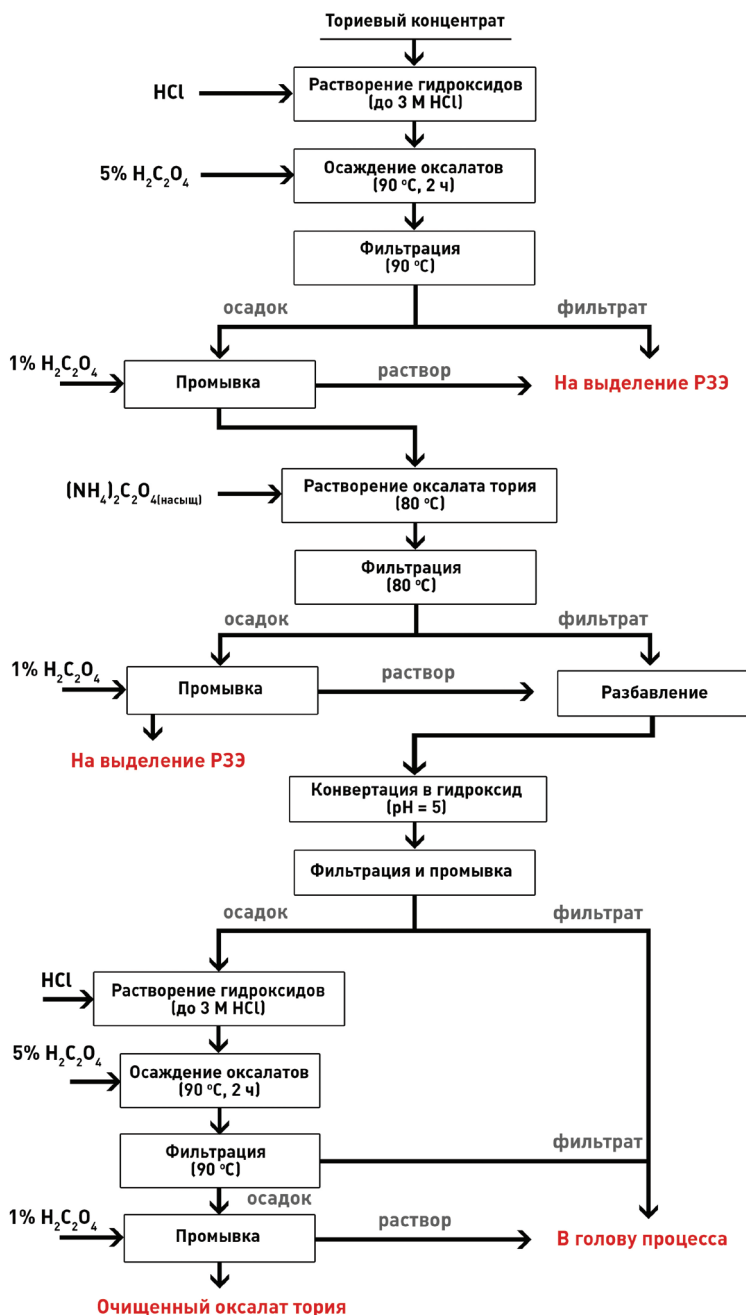


Рис. 23. Технологическая схема оксалатной очистки ториевых концентратов

К осадку оксалатов после промывки добавляют насыщенный раствор оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Торий и уран образуют аммонийно-оксалатные комплексы и переходят в раствор. Основная масса лантаноидов остается в осадке.

На следующем этапе оксалатный комплекс тория разрушают, фракционно осаждая $\text{Th}(\text{OH})_4$ при $\text{pH} = 5$. При этих условиях достигается полная очистка от урана.

Второе осаждение оксалата проводят в тех же условиях, но взяв щавелевую кислоту в количестве 95 % от стехиометрии на торий. За счет недостатка оксалат-ионов менее растворимые оксалаты РЗЭ практически не образуются. После фильтрации полученный оксалат переводят в гидроксид. При повторном осаждении оксалата аммонийно-оксалатный комплекс не получают. При необходимости операции растворения гидроксида, осаждения оксалата, его фильтрации и промывки, а также последующей конвертации оксалата в гидроксид повторяют.

В ходе операций оксалатного аффинажа используются реактивы марки «ХЧ». Кроме основной технологической цепочки существует схема регенерации дорогой щавелевой кислоты.

Для того чтобы избежать загрязнения железом и примесями других конструкционных материалов, все технологические операции проводят в эмалированных или гуммированных реакторах и нутч-фильтрах. Нагрев растворов ведут острым паром.

Оксалатный метод очистки позволяет получить продукт с содержанием суммы редкоземельных элементов менее 0,05 %.

8.2. Экстракционная очистка

Экстракционный аффинаж тория имеет большие преимущества перед методами, основанными на различии в растворимости, т. к. сразу позволяет проводить быструю и глубокую очистку от большинства примесей. Наиболее важное значение получил процесс экстракции тория из азотно-кислых растворов с применением трибутилфосфата (ТБФ).

Трибутилфосфат $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$ образует с нитратом тория комплекс $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{ТБФ}$, переходящий из водной фазы в органическую. Механизм экстракции сольватный



Экстракцию ведут из нитратных растворов. С увеличением концентрации азотной кислоты коэффициент распределения тория возрастает, что объясняется конкуренцией азотной кислоты за ТБФ. Тем не менее, коэффициент распределения тория значительно выше, чем у лантаноидов, титана, фосфора, железа и т. д. Только уран отличается более высокой экстракционной способностью, чем торий.

Особенностью экстракции тория ТБФ является то, что комплекс $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{ТБФ}$ имеет ограниченную растворимость в алифатических углеводородах, в частности в керосине. В результате при концентрации тория в растворе выше 170 г/л образуются 3 фазы: две органические и одна водная. Разделение трех фаз является сложнейшей технологической задачей. Кроме того, процесс образования третьей фазы является чрезвычайно экзотермичным, что может привести к воспламенению или взрыву экстрагента.

Для того чтобы избежать негативных явлений, связанных с образованием третьей фазы, можно подобрать соотношение объемов растворителя и воды таким образом, чтобы концентрация тория в органической фазе была меньше 80 г/л. Однако, при этом снижается производительность экстракции, а также увеличивается объем водных растворов.

Поэтому практическую значимость получила схема экстракционной очистки тория трибутилфосфатом с использованием другого разбавителя — ксилола.

В табл. 11 приведены коэффициенты распределения урана и тория в ксилоле. Коэффициенты распределения РЗЭ в 40 %-ном ТБФ меньше 0,05, а Fe, Al, P, Ti, Si — 0,01, поэтому эффективность очистки тория очень высока. Из-за близости коэффициентов распределения Th^{4+} и Ce^{4+} последний необходимо перевести в трехвалентное состояние. Для этого в исходный раствор для экстракции вводят пероксид водорода. Кроме того, поступающий на экстракцию раствор должен быть очищен от сульфат- и фосфат-ионов, в присутствии которых коэффициент распределения тория снижается за счет образования сульфатных и фосфатных комплексов. При этом вредное влияние фосфат-иона значительно выше, чем сульфат-ионов.

Таблица 11

Коэффициенты распределения тория и урана при экстракции ТБФ в 4 М HNO_3

Концентрация ТБФ в ксилоле, %	K_{Th}	K_{U}	$\beta_{\text{U/Th}}$
40	0,5	20	40
5	0,04	6	150

Как видно из табл. 11, коэффициент разделения возрастает с 40 до 150 при уменьшении концентрации ТБФ в ксилоле от 40 до 5 %. Это позволяет эффективно удалить уран из раствора при экстракции его 5 %-ным раствором ТБФ. Затем производят экстракцию тория 40 %-ным раствором ТБФ, при которой отделяются редкоземельные элементы. Реэкстракция тория проводится 0,02 М раствором азотной кислоты. Все процессы разделения ведут в каскаде экстракционных колонн.

На рис. 24 показана принципиальная схема очистки тория. Она состоит из четырех экстракторов колонного типа.

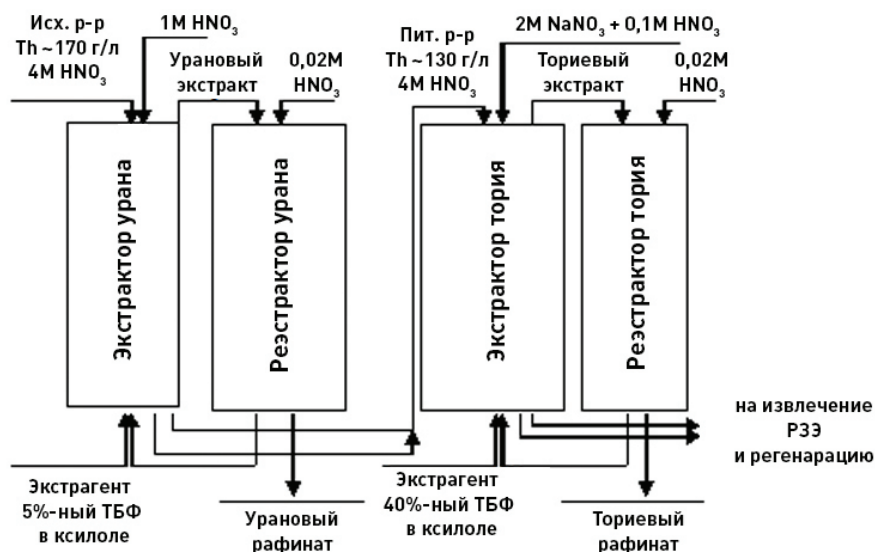


Рис. 24. Принципиальная схема экстракционной очистки раствора нитрата тория

В первом экстракторе извлекают уран. Питающий раствор поступает в среднюю часть колонны, а уран извлекают в нижней части 5 %-ным ТБФ в ксилоле. В верхней части колонны осуществляют промывку одномолярным раствором азотной кислоты. При этом извлекается перешедший в экстрагент торий. Азотно-кислый раствор, свободный от урана, подают в колонну для экстракции тория. Экстракцию ведут 40 %-ным ТБФ в ксилоле. В ходе промывки экстрактора тория из органической фазы раствором, содержащим 2М NaNO₃ и 0,1М HNO₃, извлекают частично экстрагированные ТБФ примеси редкоземельных

металлов. Реэкстракцию урана и тория осуществляют 0,02М HNO₃. Общее извлечение тория по этой схеме из исходного раствора достигает 99,7 %. Из полученного раствора торий осаждают в виде оксалата, который при последующем прокаливании превращают в ThO₂. Примерный химический состав полученного таким образом оксида тория представлен в табл. 12.

Таблица 12

**Содержание примесей (мас. %) в оксиде тория,
полученного после экстракционной очистки**

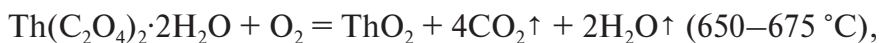
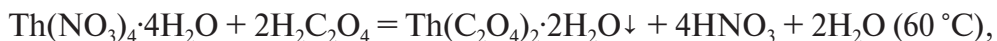
Элемент	Содержание	Элемент	Содержание	Элемент	Содержание
B	$<5 \cdot 10^{-6}$	K	$<7,5 \cdot 10^{-3}$	La	$5 \cdot 10^{-5}$
Cd	$6,3 \cdot 10^{-5}$	Na	$<5 \cdot 10^{-3}$	Lu	$<8 \cdot 10^{-6}$
Li	$<5 \cdot 10^{-6}$	Dy	$<8 \cdot 10^{-6}$	Nd	$6 \cdot 10^{-5}$
U	$<7 \cdot 10^{-6}$	Eu	$4 \cdot 10^{-6}$	Pr	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Ca	0,011	Gd	$<12 \cdot 10^{-6}$	Sc	$<3 \cdot 10^{-6}$
Si	$6 \cdot 10^{-3}$	Sm	$<12 \cdot 10^{-6}$	Tb	$<1,8 \cdot 10^{-5}$
Al	$<5 \cdot 10^{-4}$	Se	$1 \cdot 10^{-4}$	Yb	$<1,5 \cdot 10^{-5}$
Pb	$<5 \cdot 10^{-4}$	Ho	$<5 \cdot 10^{-6}$	Y	$8 \cdot 10^{-6}$

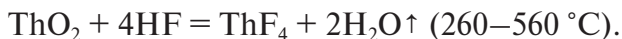
8.3. Получение безводных фторида и хлорида тория

Промышленные способы получения безводного ThF₄. Первоначально безводный фторид тория получали при пропускании фтороводорода над гидроксидом тория в графитовых трубчатых печах при 300 °С. Однако широкого практического применения данный метод не получил.

Существует два основных промышленных способа получения безводного тетрафторида тория: «сухой», основанный на фторировании диоксида тория фтороводородом, и «мокрый» процесс (прямое осаждение фторида тория из раствора нитрата).

«Сухой» метод, применяемый в США в производственных условиях, основан на следующих реакциях:





Оксалат тория прокаливают в трубчатых печах в потоке воздуха при 650–675 °С. При более низкой температуре образуется оксикарбонат тория, при слишком высокой температуре диоксид тория становится нереакционноспособным по отношению к фтороводороду. ThO_2 фторируют в многоярусных трубчатых печах, изготовленных из специальных сталей (см. рис. 25). В каждой секции устанавливают нагревательный элемент, позволяющий контролировать температуру, т. к. реакция фторирования протекает с большим выделением тепла (178,8 кДж/моль ThO_2). Сухой газообразный фтороводород подают противоточно в количестве, на 20 % превышающем стехиометрически необходимое.

Существенным недостатком «сухого» фторирования является значительная коррозия аппаратуры, являющаяся следствием воздействия газообразного фтороводорода. В результате получаемый тетрафторид тория загрязнен примесями хрома, никеля и железа и без дополнительных операций аффинажа не может быть использован непосредственно в ядерном реакторе.

«Мокрый» процесс получения безводного фторида тория предусматривает прямое осаждение гидрата тетрафторида тория концентрированной плавиковой кислотой с последующей сушкой отфильтрованного и промытого кристаллогидрата. Концентрация исходного нитрата тория должна составлять от 120 до 240 г/л. Для получения хорошо фильтрующихся осадков процесс осаждения ведут из горячих растворов (90–95 °С). Отфильтрованный гидрат сушат в три стадии: первоначально на воздухе при 135 °С, затем в токе аргона при 300 °С и окончательно обезвоживают в атмосфере сухого фтороводорода при 400 °С.

Процесс прямого осаждения ThF_4 из водных растворов нитрата тория имеет несколько преимуществ по сравнению с методом сухого фторирования диоксида тория: 1) может быть организован непрерывный процесс; 2) не расходуется дорогостоящая щавелевая кислота; 3) возможна регенерация азотной кислоты. К недостаткам «мокрого» процесса следует отнести трудность контроля производства и относительно высокую скорость коррозии аппаратуры.

Промышленные способы получения безводного хлорида тория. В отличие от фторида тория из водных растворов получить безводный хлорид тория невозможно. При выпаривании девятиводного хлорида даже в атмосфере хлороводорода образуется диоксид тория.

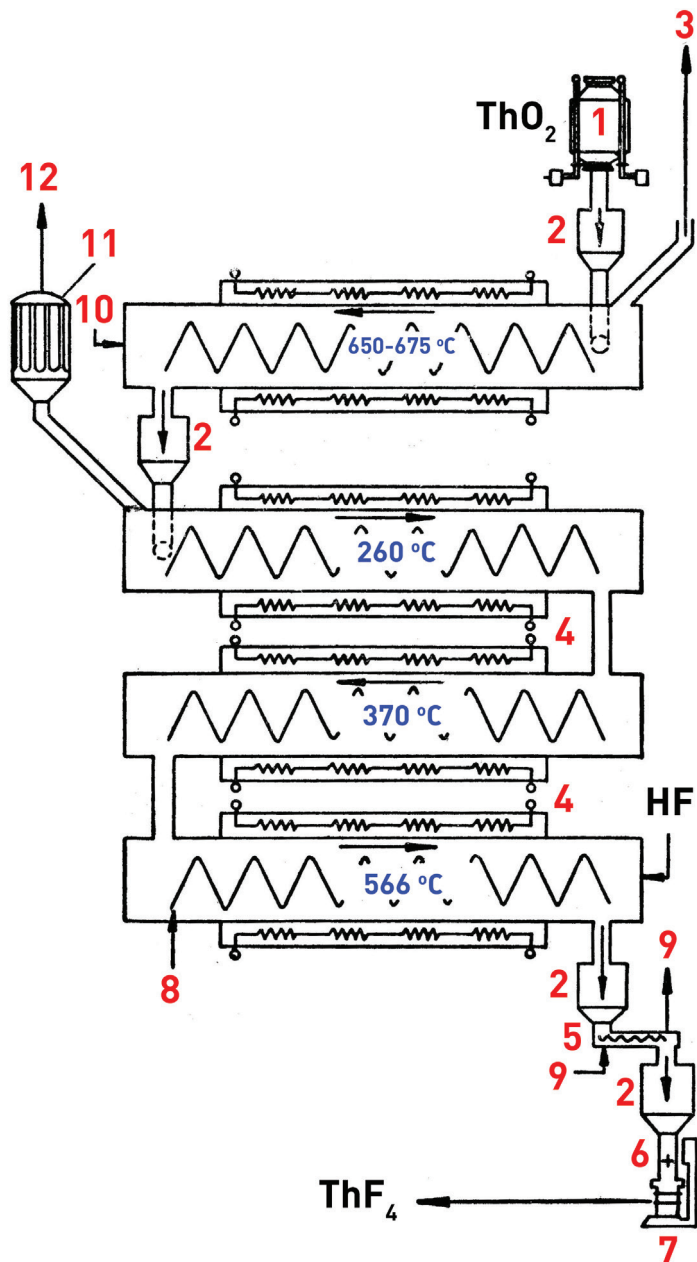


Рис. 25. Эскиз многоярусной печи для фторирования ThO_2 [1]:

- 1, 7 — весы, 2 — бункер, 3 — к пылевой камере, 4 — нагревательный элемент;
 5 — винтовой холодильник, 6 — питатель, 8 — винтовой транспортер,
 9 — поступление и удаление влаги, 10 — воздух, 11 — угольный трубчатый фильтр,
 12 — непрореагировавший фтороводород

Возможно получение двойного хлорида тория с щелочными металлами в ходе выпаривания соляно-кислого раствора в смеси с хлоридом аммония при 135–145 °С и последующем спекании с NaCl (KCl) при 600–800 °С в графитовых тиглях в атмосфере аргона. Полученная двойная соль MeThCl_5 может использоваться для электролитического получения тория. Однако получаемый металлический торий по содержанию ряда примесей (прежде всего конструкционных материалов) не удовлетворяет требованиям промышленности и требует дополнительной очистки.

В Горном Бюро США были изучены процессы хлорирования диоксида тория хлором в присутствии углерода или серы, четыреххлористым углеродом, а также другими хлорирующими агентами. Установлено, что более целесообразно использовать ThO_2 с высокой реакционной способностью (полученный прокаливанием до 600 °С). При хлорировании смеси диоксида тория и графита температура процесса получения ThCl_4 составляет около 900 °С, а в случае использования тетрахлорида углерода хлорирование можно вести при 600 °С. Выход тория в хлорид составляет 90–95 %.

Реакция хлорирования диоксида тория может быть описана уравнением



С увеличением температуры увеличивается доля монооксида углерода в составе равновесной газовой смеси, что необходимо учитывать при организации процесса хлорирования.

Для промышленного хлорирования используют шахтный хлоратор с корпусом из коррозионно-стойкой стали или сплава. Хлоратор представляет собой футерованный изнутри огнеупором стальной цилиндрический аппарат с размещенными снаружи нагревателями и теплоизоляцией. Основными элементами хлоратора являются (см. рис. 26):

- непосредственно корпус-шахта хлоратора с возможностью загрузки шихты в верхней части и выгрузки огарка в нижней;
- обогреваемый паропровод для транспортировки тетрахлорида в конденсатор;
- система конденсации.

По высоте хлоратор разделен на несколько тепловых зон, разогреваемых с внешней стороны корпуса нагревателями. Регистрация температур тепловых зон, а также управление нагревом и охлаждением зон производится по сигналам термопар, установленных на внешней

стенке корпуса. Непосредственно реакционная зона снабжена рубашкой охлаждения, в которую подают сжатый воздух для предотвращения перегрева и разрушения футеровки. В качестве футеровки используют шамотный кирпич или магнезитовый бетон, пропитанный расплавом хлорида калия.

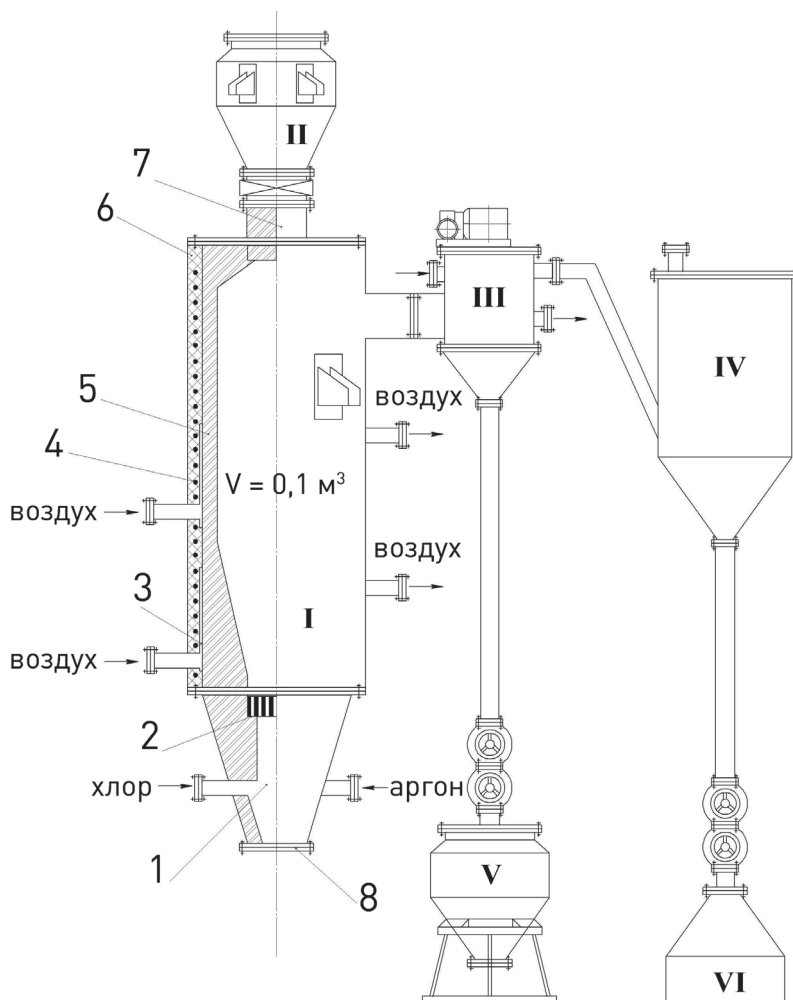


Рис. 26. Принципиальная схема хлоратора для хлорирования оксида тория:

- I — хлоратор; II — загрузочный бункер (контейнер); III — конденсатор;
 IV — пылевая камера; V — контейнер для сбора хлорида тория; VI — контейнер
 для сбора твердых частиц (1 — камера для сбора огарка; 2 — графитовая
 решетка; 3 — рубашка воздушного охлаждения; 4 — нагревательный элемент;
 5 — футеровка; 6 — тепло- и электроизоляция; 7 — загрузочная горловина;
 8 — люк для выгрузки огарка)

Верхняя боковая часть хлоратора связана обогреваемым паропроводом с конденсатором. Для повышения эффективности конденсации и уменьшения габаритов можно использовать скребковый конденсатор, который представляет собой цилиндрический корпус с барабаном внутри него. При вращении барабана установленные радиально скребки срезают конденсирующийся на стенках и барабане тетрахлорид тория. Нижние скребки сгребают ThCl_4 в контейнер, который может быть заменен в процессе хлорирования и направлен на участок восстановления либо, при необходимости, подвергнут дополнительной очистке.

Из конденсатора газопылевой поток направляется в пылевую камеру для осаждения твердых частиц. Газовая смесь направляется на очистку. Выгруженный огарок подвергается сжиганию, а полученный оксид смешивается с исходной шихтой и возвращается на хлорирование.

Реакция хлорирования может быть интенсифицирована за счет проведения процесса в жидкой фазе. Апробировано использование расплавленной смеси NaCl-KCl . Температура расплава поддерживается около $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. ThO_2 вводится в электролит с таким расчетом, чтобы обеспечить в расплаве концентрацию тория в пределах 35–40 мас. %. Хлорирование ведут в сосудах из кварца или глинозема.

9. ПРОИЗВОДСТВО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТОРИЯ И ДРУГИХ ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Выбор технологической схемы и режима производства ядерного топлива (как свежего, так и переработанного) в значительной степени зависит от радиотоксичности, количества и типа топливного материала. Топливо, содержащее природный делящийся нуклид ^{235}U вместе с нуклидом-размножителем ^{238}U или ^{232}Th , являясь α -излучателем с относительно низкой удельной активностью, может быть произведено так называемым «контактным» способом, при котором персонал находится в непосредственном контакте с топливным материалом. Тем не менее, для того чтобы исключить возможность образования радиоактивных аэрозолей, все операции по производству топлива, содержащего ^{235}U , ^{238}U или ^{232}Th , включающие в себя получение, хранение и производство изделий на основе тонких порошков оксидов, должны проводиться в специальных местах с хорошей приточно-вытяжной вентиляцией. Нет необходимости в герметизации участков по получению такого топлива, за исключением случаев использования пиррофорных материалов. В случае использования топливных материалов, содержащих высокорadioтоксичные Pu и ^{233}U , все операции следует вести в перчаточных камерах с использованием манипуляторов полудистанционного типа. На таких установках должна быть предусмотрена защита от β -, γ - и нейтронного излучения. Проведение дистанционных операций требует высокой степени автоматизации установок по производству топлива.

За последние пятьдесят лет несколько стран разработали методы производства ядерного топлива на основе оксида тория как в форме частиц (микросфер), так и в виде таблеток с использованием контактных, закрытых, полудистанционных и дистанционных технологий.

В частности, для водоохлаждаемых реакторов были разработаны способы получения топлива из ThO_2 , $\text{ThO}_2\text{—UO}_2$ и $\text{ThO}_2\text{—PuO}_2$ как

в виде таблеток, так и в виде частиц (микрофер) для производства топливных элементов таблеточного типа и с виброуплотненным топливом соответственно. Для приготовления тепловыделяющих элементов с виброуплотненным топливом высокоплотные топливные микроферы (с типичным размером 10, 100 или 1000 мкм) подвергают вибрационному уплотнению внутри оболочки ТВЭЛа таким образом, чтобы получить топливные сборки с контролируемым распределением плотности. При изготовлении таблеточных ТВЭЛов для водоохлаждаемых реакторов полученные после прессования и спекания высокоплотные таблетки из ThO_2 или $\text{ThO}_2\text{—UO}_2$ загружают в трубки и герметизируют.

Высокоплотные топливные микроферы из ThO_2 , $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ или $(\text{Th}, \text{U})\text{C}_2$ также производили для использования в высокотемпературных газоохлаждаемых реакторах (HTGR), для этого в данном типе реакторов на микроферы наносили многослойное покрытие из пиролитического графита и карбида кремния, после чего их распределяли в графитовой матрице. Топливо в высокотемпературном газоохлаждаемом реакторе находится либо в виде сферических шариков (так называемой, «гальки») или призматических стержней.

Оксиды тория, урана (IV) и плутония (IV) изоструктурны (имеют кристаллическую ГЦК решетку типа флюорита), образуют непрерывные ряды твердых растворов и обладают очень близкими термодинамическими и термофизическими свойствами. Таким образом, процесс производства топлива на основе оксида тория аналогичен хорошо отработанному способу изготовления уранового и МОКС-топлива. Тем не менее, как уже было упомянуто, особенностью торий-уранового ядерно-топливного цикла является высокая γ -активность дочерних продуктов распада ^{232}U , который всегда ассоциирован с ^{233}U , а также высокая удельная активность самого ^{233}U . Следовательно, обращение с материалами, содержащими ^{233}U , обуславливает, как и в случае ^{239}Pu , необходимость использования перчаточных боксов и горячих камер с дистанционным и автоматическим управлением. Технологическая схема производства топлива, содержащего ^{233}U или Pu , должна быть организована в беспылевом режиме, подразумевающим возможность автоматизации и дистанционный контроль.

До настоящего времени основной метод производства топлива на основе ThO_2 для водоохлаждаемых ядерных реакторов основывался на стандартной технологии «порошок-таблетка», включающей операции формования тонких порошков оксида тория или смесей на его

основе, холодного прессования полученных заготовок и их последующего спекания. Способ порошковой металлургии пригоден для получения высокоплотных топливных таблеток, но имеет недостаток, связанный с риском работы с радиотоксичными веществами, т. к. включает обращение с тонкими порошками ядерных топливных материалов. Более того, тонкие порошки топлива обладают низкой текучестью, что усложняет организацию процесса получения таблеток в автоматическом и дистанционных режимах. Альтернативный «виброзоль» метод (осаждение с последующим виброуплотнением) включает в себя операции приготовления непылящих и хорошо текучих топливных частичек,готавливаемых с помощью золь-гель-процессов, из которых после дальнейшей высокотемпературной обработки получают высокоплотные топливные микросферы. Изготовленное таким образом топливо (микросферы диаметром 10, 100 или 1000 мкм) виброуплотняется в трубчатые оболочки с получением топливных элементов, обладающих контролируемым распределением плотности. «Виброзольный» способ очень удобен для автоматизации, но его использование ограничено максимально достижимой плотностью топливных таблеток, составляющей 90 % от теоретической. Тем самым снижается его привлекательность для использования в водоохлаждаемых реакторах.

К настоящему времени разработаны следующие способы получения ThO_2 и смешанного топлива на его основе.

1. Метод порошковой металлургии: применяется для производства высокоплотных топливных таблеток с использованием в качестве исходного материала порошков ThO_2 , UO_2 и PuO_2 ; штабеля из полученных таблеток топлива герметизируют в трубчатой оболочке.
2. «Виброзоль» способ: для приготовления топливных микросфер в качестве исходных веществ используют азотно-кислые растворы урана, плутония и тория, из которых методами непосредственного введения осадителя или его образования в реакционной смеси (гомогенного осаждения) получают гидратированные гелевые микросферы заданной крупности. Полученные микросферы спекают и с помощью вибрационного уплотнения заполняют оболочки тепловыделяющих элементов, которые затем герметизируют.
3. Метод таблетирования золь-гелевых микросфер: непылящие и хорошо текучие микросферы, полученные золь-гель методом,

- используются непосредственно для таблетирования и спекания.
4. Способ пропитывания: частично спеченные таблетки из ThO_2 (с плотностью 75 % от теоретической) или пористые микросферы из ThO_2 пропитывают под вакуумом растворами уранилнитрата (U в виде ^{233}U) или нитрата плутония, затем подвергают прокаливанию и последующему спеканию для получения топливных таблеток смешанного оксидного топлива (на основе ThO_2), имеющих высокую плотность. Приготовленные таким образом таблетки затем герметизируют в оболочке ТВЭЛов.

9.1. Метод порошковой металлургии

Метод порошковой металлургии широко использовался в прошлом и применяется в настоящее время для получения топливных таблеток на основе ThO_2 , $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ и $(\text{Th}, \text{Pu})\text{O}_2$ с контролируемой плотностью и микроструктурой. Процесс производства таблеток включает стадии размола, грануляции, добавки связующего, формования, холодного прессования таблеток и их спекания при 1600–1900 °С. Показано, что эффективность спекания может быть повышена шликерным литьем заготовок. Также отмечено, что в противоположность UO_2 уплотнение чистого оксида тория на стадии спекания не требует восстановительной (обычно 8 % H_2 –92 % N_2) атмосферы печи.

Исходным материалом являются чистые оксиды тория и смеси их с оксидами урана (IV) и плутония (IV). В большинстве случаев использовался оксид тория, полученный разложением высокочистого оксалата тория. Предварительно «оксалатный» ThO_2 доизмельчался, чтобы обеспечить его лучшую спекаемость.

Альтернативный способ получения ThO_2 заключался в прямой денитрации четырехводного нитрата тория, что, однако, приводило к образованию хуже спекаемого порошка оксида тория с малой удельной поверхностью и большими зёрнами кристаллитов. Поэтому от использования метода денитрации впоследствии отказались.

Поскольку ThO_2 имеет очень высокую температуру плавления (~3370 °С), то для получения высокоплотных таблеток процесс спекания необходимо вести при температурах выше 2000 °С. Тем не менее, за счет введения облегчающих спекание агентов (например, Nb_2O_5)

температура получения таблеток из оксида тория высокой плотности может быть снижена до 1150 °С. К аналогичному эффекту увеличения плотности спекаемого ThO_2 приводит добавка оксидов двухвалентных металлов, в частности кальция и магния. Механизм действия допирующих добавок заключается в увеличении скорости диффузии ионов Th^{4+} за счет создания анионных дефектов.

Относительно недавно было установлено, что в качестве облегчающего спекание агента может быть использован U_3O_8 . Добавка примерно 2 мас. % закиси-окиси урана в ходе спекания на воздухе при 1100 °С обеспечивает упрочнение оксида тория до плотности, составляющей 96 % от теоретической. За счет этого при относительно низких температурах спекания могут быть получены таблетки $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ высокой плотности без использования допирующих добавок CaO , MgO или Nb_2O_5 .

Метод порошковой металлургии использовался в США в промышленном масштабе для производства высокоплотного таблеточного топлива на основе ThO_2 и $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ для легководных реакторов Shipping Port и Indian Point, а также реакторов на кипящей воде Borax IV и Elk River. С целью снижения температуры спекания в топливо вводили добавки оксидов кальция или магния в количестве до 1 мас. %.

К настоящему времени в Индии методом порошковой металлургии произведено более 15 т высокоплотных топливных таблеток на основе ThO_2 для эксплуатировавшихся ранее и работающих реакторов, в основном, тяжеловодных. Изготовленное методом порошковой металлургии торийсодержащее топливо также используется в реакторах-размножителях на быстрых нейтронах, в частности в Fast Breeder Test Reactor (FBTR), установленном в Центре атомных исследований имени Индиры Ганди (г. Калпаккам). Для допирования оксида тория было апробировано использование CaO , MgO и Nb_2O_5 .

9.2. Золь-гель процессы

Метод порошковой металлургии предполагает обращение с тонкими порошками или частицами (менее 1 мкм) топлива, в результате чего данный способ отрицательно характеризуют риски работы с радиотоксичной пылью. Также тонкие порошки не обладают хорошей текучестью, что осложняет автоматизацию и дистанционный контроль

их производства. Более того, в методе порошковой металлургии невозможно достичь идеальной микрогомогенности делящихся нуклидов и нуклидов размножителей, т. к. оксидные порошки смешивают механически, а времени высокотемпературного спекания недостаточно для полного образования твердых растворов.

При использовании альтернативного золь-гель процесса операции получения тонких порошков и обращения с ними исключены — метод основан на применении жидкостей и пыleneобразующих свободно-текучих порошков. В этом случае все процессы поддаются автоматизации и могут быть организованы в режиме дистанционного контроля с использованием горячих камер и защищенных перчаточных боксов. Кроме этого, при приготовлении топлива на основе смешанных оксидов, карбидов или нитридов может быть достигнута отличная микрогомогенность за счет того, что торий с ураном или плутонием смешивается еще на стадии приготовления исходных азотно-кислых растворов. Важно отметить, что т. к. исходные материалы для золь-гель процесса получения топлива (азотно-кислые растворы урана (^{233}U), плутония и тория) одновременно являются конечными продуктами переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ), используемое в данном способе технологическое оборудование может быть легко включено в состав завода по переработке ториевого ОЯТ.

Получаемые золь-гель микросферы из ThO_2 и $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ использовались в прошлом и применяются сейчас для производства топливных микросфер контролируемой плотности, в том числе:

- для получения высокоплотных топливных микросфер заданного размера (обычно, 10, 100 и 100 мкм) методом виброуплотнения в частично смонтированные трубчатые оболочки с образованием топливных элементов, обладающих контролируемым распределением плотности;
- для производства помещенных в графитовую матрицу многослойных топливных частиц, покрытых пиролитическим графитом или карбидом кремния, использующихся в реакторах типа HTGR;
- с целью производства топлива методом прямого таблетирования с последующим спеканием, известного как процесс «таблетирования золь-гелевых микросфер».

Одна из модификаций золь-гель метода лежит в основе способа получения топливных микросфер, содержащих однородную смесь окси-

да/оксидов и карбидов ThC_2 и $(\text{Th}, \text{U})\text{C}_2$. Подобные композиции также могут использоваться в качестве топлива в высокотемпературных газоохлаждаемых реакторах.

Впервые технология производства золь-гелевых микросфер на основе $(\text{Th}, {}^{233}\text{U})\text{O}_2$ была освоена в начале 60-х г. XX в. в Оак-Риджской Национальной Лаборатории (США). Технологическая схема включала четыре последовательные операции: денитрацию нитрата тория (или смеси нитратов тория и урана) с помощью водяного пара, диспергирование твердого остатка с целью получения золя или коллоидной суспензии оксидов, выпаривание для удаления воды до образования геля и обжиг при сравнительно низких температурах с получением плотных прочных частиц оксидов. Данная технология была впоследствии усовершенствована в 1970-х гг. за счет внедрения разработанного в ФРГ метода аммиачного гелеобразования. Способ аммиачного гелеобразования основан на быстром образовании геля из капель зольей или растворов нитратов U , Th или Pu при непосредственном действии аммиака (гидроксида аммония) или его внутреннем генерировании за счет гидролиза других соединений, например, гексаметилентетрамина (уроторпина). В последнем случае процесс также носит название метода гомогенного осаждения.

9.2.1. Непосредственное осаждение аммиаком

Непосредственное осаждение аммиаком имеет несколько преимуществ по сравнению с другими вариантами золь-гель процессов и идеально подходит для дистанционного изготовления высокорadio-токсичных микросфер на основе ThO_2 , содержащих ${}^{233}\text{U}$ или Pu . Этот метод отличает простота и надежность аппаратуры, дешевизна и доступность используемых негорючих реактивов, имеющих высокую радиационную стабильность и не склонных к самовоспламенению. Помимо этого данный способ характеризует минимальное количество отходов, в том числе радиоактивных. Процесс получения гелей с использованием аммиака обладает всеми преимуществами гелеобразования, химии золя и геля $\text{Th}(\text{OH})_4$, в отличие от других методов, где применяются поверхностно-активные органические вещества или гель-стабилизирующие полимеры. Частицы геля, произведенные таким способом, могут быть промыты в течение небольшого промежутка времени с использованием небольшого количества воды, а затем очень быстро высушены.

Основные стадии процесса получения гелей осаждением аммиаком, разработанного в ФРГ, представлены на рис. 27. На первой стадии готовится золь при контролируемой добавке газообразного аммиака, подаваемого через полый, вращающийся на валу диспергатор в водообогреваемый стеклянный сосуд, содержащий азотно-кислые растворы тория, урана или плутония. Для приготовления идеального гидрозоль в растворе в ходе начальной стадии нейтрализации постоянно контролируется pH и вязкость. Их оптимальные значения составляют 3,25–3,50 и $3 \cdot 10^{-2}$ Па·с соответственно. Температура образования золя — 105 °С. Затем капли золя через электромеханический вибратор с горизонтальными соплами вводятся в аппарат, в котором размещены 2 горизонтальные газовые линии с аммиаком и ванна для гелеобразования. Таким образом, капли проходят через завесу аммиака, при этом покрывая себя слоем геля, после чего падают в ванну для гелеобразования. Изменяя диаметр сопел и их количество, контролируют размер гидратированных микросфер геля. Полученные гелевые микросферы, содержащие NH_4NO_3 , промываются 1 %-ным раствором аммиака до полного удаления нитрат-ионов. Промытые гелевые частицы сушат в атмосфере влажного аргона на непрерывно действующей ленточной сушилке при 200 °С, в результате чего получают микросферы отличной сферичности.

Процесс получения гелей осаждением аммиаком может заканчиваться синтезом микросфер оксидов и их смесей высокой плотности, пригодных для виброуплотнения в трубчатых оболочках для ТВЭЛов или для приготовления шарообразных «компактов» для реакторов типа HTGR. Единственным отходом процесса является раствор, содержащий NH_4NO_3 , который может быть полностью разложен до газообразных NO_x , N_2O , N_2 и H_2O или конвертирован в аммиак и азотную кислоту, которые, в свою очередь, могут быть повторно использованы.

Метод непосредственного осаждения гелей аммиаком широко применялся в Германии для производства микросфер высокой плотности из ThO_2 и $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ диаметром 400–500 мкм для изготовления топливных элементов высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов AVR и THTR. Важно отметить, что без каких-либо изменений в технологической цепочке и используемом оборудовании могут быть легко получены микросферы диаметром от 100 до 800 мкм.

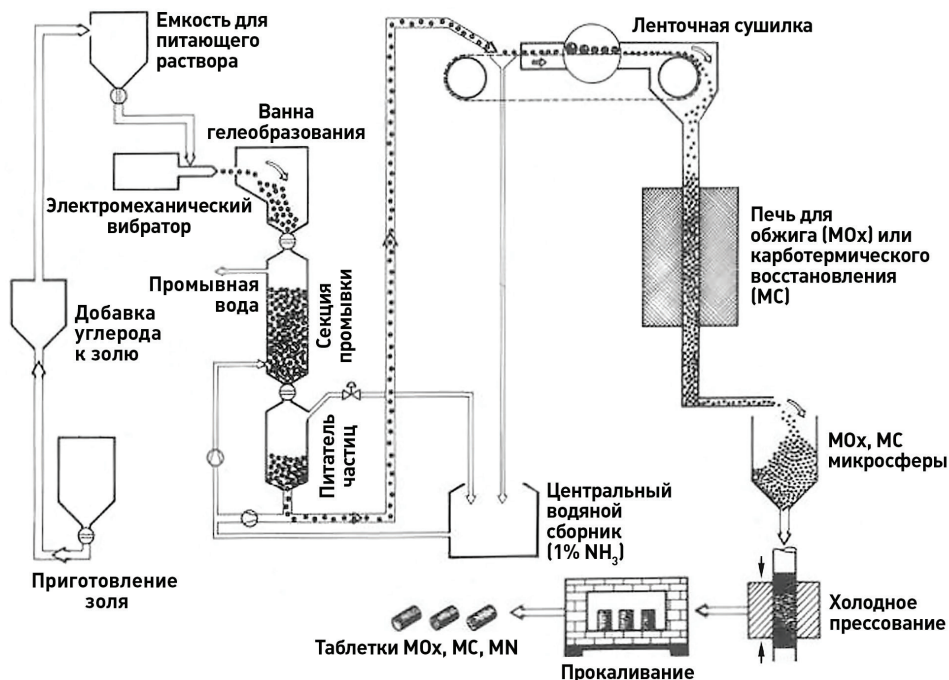


Рис. 27. Технологическая схема процесса получения топливных микросфер на основе оксида или карбида тория золь-гель методом при непосредственном осаждении аммиаком [23]

Регулируя условия образования геля, можно модифицировать данный способ для приготовления низкоплотных пористых и легко разрушаемых микросфер, пригодных для прямой таблетизации и последующего спекания в высокоплотные таблетки. В частности, был апробирован синтез пористых микросфер из ThO_2 , $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ и $(\text{Th}, \text{Ce})\text{O}_2$ (церий использовался как симулятор плутония) диаметром от 100 до 800 мкм.

9.2.2. Гомогенное осаждение гелей

Процесс гомогенного осаждения гелей был впервые использован в Нидерландах компанией KEMA Laboratories для приготовления микросфер UO_2 . Метод гомогенного осаждения основан на гидролизе гексаметилентетрамина $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (ГМТА или уротропина) при 90 °C или выше, в результате чего происходит быстрое выделение аммиака. Данный способ выгодно отличается от метода непосредственного

осаждением получением микросфер более высокого качества и одинакового размера.

На первой стадии технологической цепочки азотно-кислый раствор тория или урана смешивается с ГМТА или мочевиной при 0 °С, образуя питающий раствор. Капли питающего раствора переходят в сферические частицы геля в результате контакта с горячим силиконовым маслом при 105–110 °С. Осаждение ионов металла в виде гидратированного геля оксида вызывает образующийся при нагреве уротропина аммиак. Органическое масло является инертной средой, не поддающейся смешению с водной фазой. Свойства геля зависят от состава питающего раствора, температуры среды гелеобразования и времени контакта капель питающего раствора с уротропином. При диссоциации нитрата тория образуется четырехзарядный ион тория, что обуславливает необходимость использования больших количеств гомогенного осадителя по сравнению с осаждением двухзарядных катионов UO_2^{2+} или PuO_2^{2+} . Потребность в ГМТА может быть снижена за счет частичной денитрации торийсодержащего нитратного раствора при использовании 13 М раствора формальдегида. Было также найдено, что добавки мочевины повышают степень нейтрализации кислоты уротропином.

Обширная работа по изучению гелеобразования частично денитрированного раствора $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ с использованием уротропина проведена в Атомном исследовательском центре Бхабха (Индия). На основании проведенных экспериментов была построена диаграмма гелеобразования, в которой выделены области образования непрозрачных твердых гелей, соответствующие получению микросфер высокого качества как на основе ThO_2 (см. рис. 28), так и $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$, содержащего до 10 мол. % урана. Необходимо подчеркнуть, что в отличие от UO_2 микросферы на основе оксида тория могут быть получены в очень узком диапазоне концентраций осадителя при тщательном контроле состава питающего раствора.

Аппаратурно-технологическая схема процесса аналогична рассмотренной выше. Поток охлажденного до 0 °С питающего раствора прокачивали с постоянной скоростью через капилляр из нержавеющей среды, после чего струя разбивалась в капли одинакового размера при помощи электромагнитного питателя. При повышенной температуре капли торийсодержащего раствора контактировали с горячим силиконовым маслом (90 °С), превращаясь в течение нескольких секунд в гель. Полученный продукт собирали на ленточном сепараторе, промывали

несколько раз четыреххлористым углеродом до полной отмывки от силиконового масла, а затем 2–3 М раствором NH_4OH для удаления оставшегося ГМТА или мочевины, а также образовавшегося нитрата аммония. Промытые частички геля сушили на воздухе при 100 °С, а затем прокаливали при 1250–1650 °С. При этом образовывались сферические частицы высокой плотности диаметром от 100 до 400 мкм.

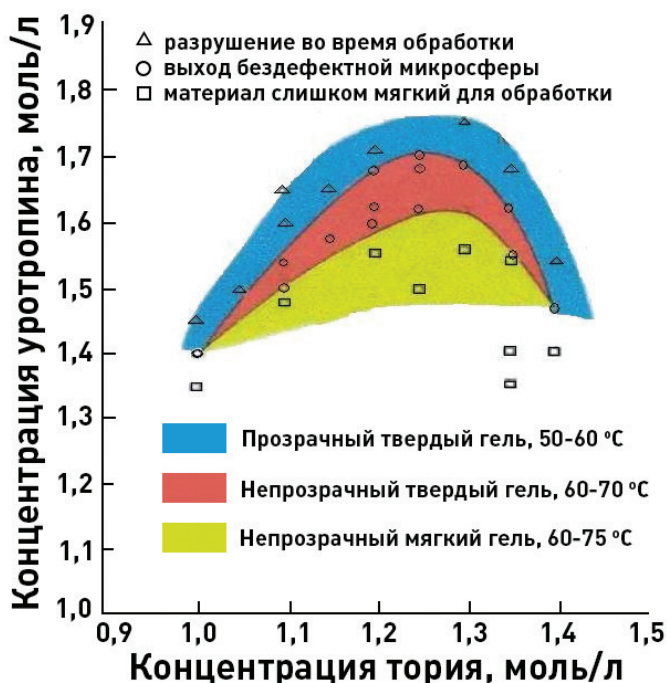


Рис. 28. Диаграмма образования ториевых гелей¹

Показано, что при использовании метода гомогенного осаждения гелей возможно производство оксидных материалов из ThO_2 и смесей на его основе, отвечающих различным назначениям:

- твердые и высокоплотные микросферы пригодны для производства топливных элементов высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов;
- мягкие, пористые и легко разрушаемые микросферы могут использоваться для прямого таблетирования и последующего спекания топливных таблеток.

¹ Vaidya V.N. SOL-GEL PROCESS FOR CERAMIC NUCLEAR FUELS [статья]. URL: <http://barc.gov.in/publications/nl/2002/200203-01.pdf> (дата обращения: 22.11.19)

Основные недостатки процесса гомогенного осаждения по сравнению с непосредственным включают в себя: узкий диапазон состава питающего раствора, удовлетворяющего высокому выходу качественных микросфер; использование большего числа химических реактивов и легко воспламеняющихся органических веществ; большое количество промывок и объем сбросных растворов.

9.3. Приготовление топлива методом вибрационного уплотнения

Впервые метод виброуплотнения был применен в США в 60-е гг. XX в. для производства топливных элементов из $(\text{Th}, {}^{233}\text{U})\text{O}_2$, содержащих 3 % ${}^{233}\text{UO}_2$. Все операции проводили либо в перчаточных боксах, в том числе и с биологической защитой, либо в горячих камерах с дистанционным управлением. Для снижения активности, вызванной продуктами деления ${}^{232}\text{U}$, урансодержащее топливо предварительно очищали от первого дочернего нуклида цепочки его распада, т. е. от ${}^{228}\text{Th}$. В результате было наработано более 980 кг виброуплотненного топлива на основе микросфер из $(\text{Th}, {}^{233}\text{U})\text{O}_2$ плотностью 88–91 % от теоретической. Полупромышленные установки по получению виброуплотненного топлива на основе оксида тория функционировали также в Италии и ФРГ.

9.4. Способ пропитывания

Техника пропитывания является привлекательной альтернативой для производства высокорadioтоксичного ториевого топлива, содержащего ${}^{233}\text{U}$ или плутоний. Метод является дистанционным, процессы ведут в горячих камерах или защищенных перчаточных боксах.

На первом этапе в «холодной» зоне либо получают низкоплотные таблетки химически инертного и относительно низкорadioактивного оксида тория (плотностью менее 80 % от теоретической), либо приготавливают пористые микросферы на основе ThO_2 с помощью золь-гель процессов. Подготовленные таблетки или микросферы перемеща-

ют в «горячую» зону, где их пропитывают раствором уранил-нитрата (^{233}U) или нитрата плутония с концентрацией от 0,5 до 3 моль/л. После этого таблетки подвергают спеканию, а микросферы — холодной таблетизации и спеканию. На стадии спекания образуются твердые растворы ThO_2 с UO_2 или PuO_2 . В результате получается смешанное оксидное топливо высокой плотности и отличной микрогомогенности, особенно в том случае, если пропитку вести растворами низкой концентрации (0,5–1 М). Таким образом, при использовании данного метода удается избежать обращения с тонкими порошками, содержащими ^{233}U или Pu , а операции с высокотоксичными нуклидами легко организовать в защитной зоне. Кроме этого, в способе пропитывания исключены стадии осаждения диураната аммония или оксалата плутония, их прокаливания, смешения, измельчения и грануляции оксидов, а также другие операции, связанные с рисками обращения с радиотоксичной пылью.

На рис. 29 схематично изображена разработанная в Индии технологическая цепочка по получению смешанного оксидного топлива методом пропитки. Использование микроволнового излучения в ходе вакуумной пропитки обеспечивает нагрев частично спеченных низкоплотных таблеток или пористых микросфер из оксида тория, что облегчает выделение захваченных газов и увеличивает скорость пропитки. С использованием техники пропитки таблеток возможно получение высокоплотного топлива $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$, содержащего до 2,5 мас. % урана, а применяя способ пропитки микросфер, получают компакты, содержащие до 20 % U .

9.5. Метод таблетирования золь-гелевых микросфер

Метод таблетирования золь-гелевых микросфер является примером новой концепции производства оксидных и неоксидных керамических топливных таблеток контролируемой плотности и микроструктуры. Для прессования топливных таблеток вместо гранул, полученных из тонкого порошка, предложено использовать непылящие и обладающие хорошей текучестью микросферы из топливного материала, произведенные посредством золь-гель технологий.

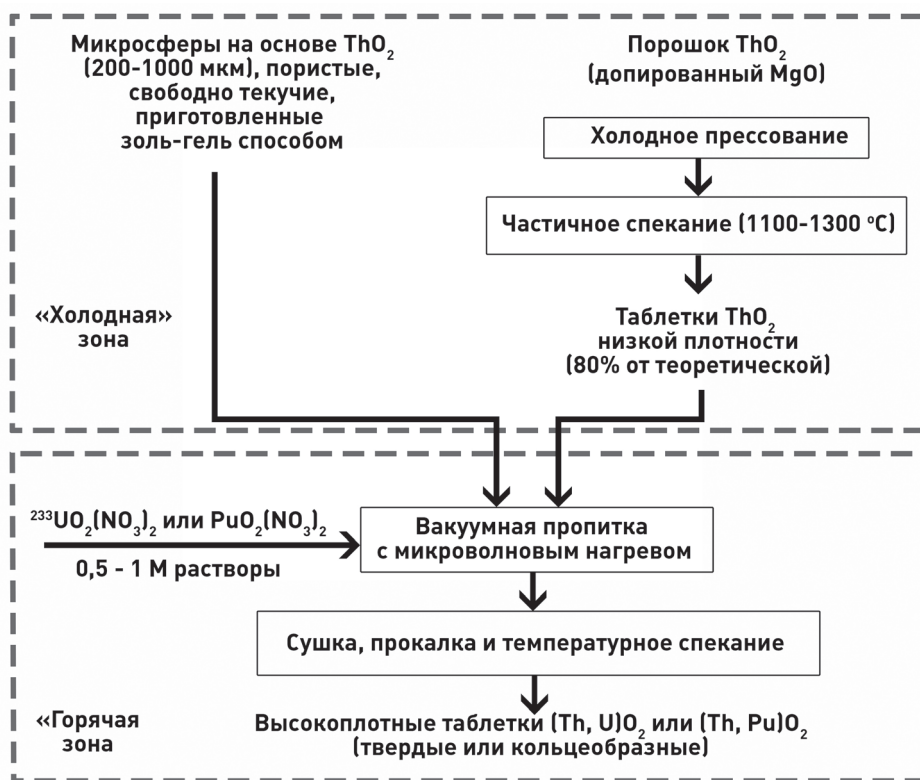


Рис. 29. Принципиальная технологическая схема производства топливных таблеток высокой плотности на основе $(\text{Th}, {}^{233}\text{U})\text{O}_2$ и $(\text{Th}, \text{Pu})\text{O}_2$ способом пропитывания

Метод таблетирования золь-гелевых микросфер обладает следующими преимуществами:

- в ходе процесса не образуются радиотоксичные пыли и аэрозоли, а потери радиоактивных изотопов минимизированы;
- за счет обращения с пыleneобразующими и свободно текучими микросферами облегчена организация дистанционного контроля и автоматизация процессов по получению топлива, проводимых в защищенных перчаточных боксах или горячих камерах;
- обеспечивается высокая микрогетогенность топлива на основе смесей оксидов, карбидов и нитридов из-за того, что в качестве исходного материала используются азотно-кислые растворы Th , U и Pu , а также и их смеси;

- возможен контроль плотности и подбор микроструктуры получаемых топливных таблеток.

Таким образом, процесс таблетирования золь-гелевых микросфер идеален для производства топливных таблеток энергетических ядерных реакторов на основе соединений тория и высокорadioтоксичных ^{233}U и Pu .

Метод таблетирования золь-гелевых микросфер впервые успешно был применен в Германии, а затем детально проработан в Индии для производства таблеток высокой плотности на основе ThO_2 , $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$ и $(\text{Th}, \text{Ce})\text{O}_2$, содержащих равномерно распределенные закрытые сферические поры, диаметр которых находится в пределах 2–5 мкм.

В Германии данный способ был использован для получения непылящих и свободно сыпучих «пористых» микросфер на основе ThO_2 и смесей оксидов, которые могут быть легко таблетированы в высокоплотные таблетки в ходе холодного прессования и последующего спекания. Было апробировано использование метода таблетирования золь-гелевых микросфер в трех модификациях.

1. С использованием растворов нитрата тория, смешанных нитратов тория и урана или смешанных нитратов тория и плутония с относительно низкой молярной концентрацией (1–1,2 М).
2. С введением в золь добавок, инициирующих образование порсажи, которая затем удаляется в процессе прокаливании на воздухе при 700 °С. В результате полученные «пористые» микросферы имеют низкую прочность и в ходе последующей таблетизации образуют плотные спеченные таблетки с порами одинакового размера и формы.
3. С добавками примерно 1 мас. % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ к питающему раствору тяжелых нитратов с целью получения геля, содержащего 0,4 % CaO , который в ходе последующего спекания выполняет роль облегчающего спекание агента.

В случае если добавка сажи не вводится, результатом прокаливании золь-гелевых заготовок являются «непористые» топливные микросферы, которые сохраняют индивидуальность во время таблетирования и спекания. При спекании таких микросфер из-за их внутреннего уплотнения образуются оксидные таблетки низкой плотности с открытой пористостью и зернистой микроструктурой.

На рис. 30 представлена микроструктура спеченных таблеток $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$, приготовленных из «пористых» и «непористых» микросфер.

Для получения высокоплотных микросфер на основе ThC_2 или $(\text{U}, \text{Th})\text{C}_2$ перед гелеобразованием ультратонкие частицы сажи равномерно смешиваются с гидрозолем оксида. После получения геля гидратированные микросферы, представляющие собой однородную смесь оксидов и сажи, подвергают термической обработке в вакууме или потоке аргона при 1400°C для получения высокоплотных спеченных микросфер карбидов или их смесей, пригодных для производства топливных «компактов» для реактора HTGR.

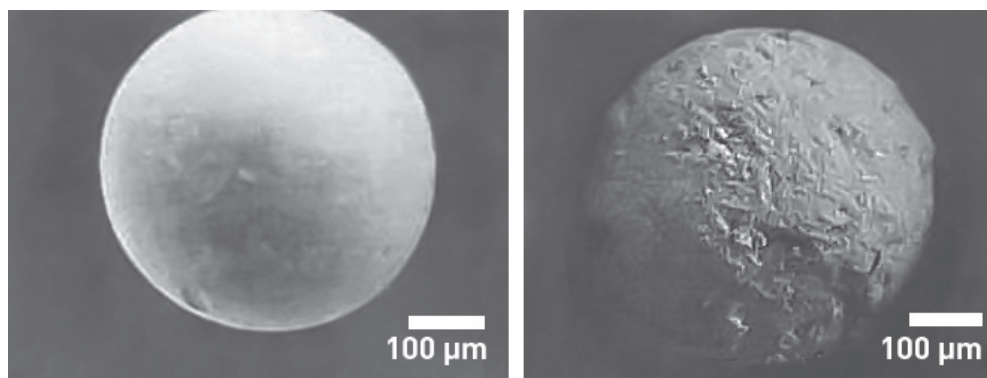


Рис. 30. Микроструктура спеченных таблеток на основе $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$, приготовленных из «пористых» (слева) и «непористых» (справа) микросфер [23]

В Индии метод гомогенного осаждения геля был адаптирован для получения гидратированных гелевых микросфер ThO_2 и $\text{ThO}_2 + \text{UO}_3$, которые в результате контролируемого обжига при $300\text{--}700^\circ\text{C}$ превращаются в мягкие и легко разрушаемые частицы, которые в свою очередь могут быть напрямую таблетизированы и спечены. В качестве внутреннего генератора аммиака используется уротропин, а ванну гелеобразования заполняют инертным силиконовым маслом, нагретым до температуры около 100°C . Для получения микросфер требуемого качества в ходе процесса гомогенного осаждения, как упоминалось ранее, необходим тщательный контроль состава питающего раствора (молярная концентрация тория в растворе должна составлять от 1,0 до 1,4 моль/л) и параметров процесса. Добавки порообразователя на стадии обжига необязательны. Холодное прессование микросфер осуществляют при давлении 300 МПа. Спекание ведут в течение 4 ч при 1350°C в обычной (для ThO_2) или восстановительной (для $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$) атмосфере. В результате получают таблетки с плотностью

97 % от теоретической, отличающиеся высокой микрогомогенностью. В случае наличия в топливном материале урана он проявляет себя как способствующий спеканию агент.

9.6. Производство многослойного топлива

Более высокая температура плавления диоксида и дикарибида тория по сравнению с соответствующими урановыми соединениями делает многослойные топливные элементы на основе торийсодержащей керамики идеальным типом топлива для высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов, особенностями которых являются высокие температуры теплоносителя (750–900 °С), поверхности топлива (900–1100 °С) и компактность активной зоны. Работы по исследованию и производству многослойных топливных элементов для реактора HTGR продолжались в различных странах на протяжении более чем трех десятилетий. Активная зона высокотемпературного газоохлаждаемого реактора состоит из миниатюрных многослойных топливных микросфер на основе ThO_2 , $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$, ThC_2 или $(\text{Th}, \text{U})\text{C}_2$, диспергированных в графитовую матрицу и принимающих различные формы в зависимости от конструкции реактора.

Существует два основных типа конструкций топливных элементов, использовавшихся в высокотемпературных газоохлаждаемых реакторах:

- сферические топливные элементы, функционировавшие в Германии (использовались в реакторах AVR и THTR), Советском Союзе (серия реакторов ВГР-50, ВГ-400 и ВГМ) и Китае (HTR 10);
- конструкции блочного типа, работавшие в США (Peach Bottom и Fort St. Vrain), Великобритании (Dragon) и Японии (HTTR).

В сферических топливных элементах топливные микросферы (см. рис. 31, а) состоят из сердцевин делящегося нуклида и/или нуклида-размножителя диаметром около 500 мкм, окруженных слоями графитового буфера (95 мкм), внутреннего пирографита (40 мкм), карбида кремния (35 мкм) и, наконец, внешнего пирографита (40 мкм). Такие шарообразные конструкции гомогенно распределены в графитовой матрице, формируя сферические топливные элементы диаметром 60 мм с графитовой внешней оболочкой толщиной 5 мм, свободной от топлива. В реакторах типа HTGR слои покрытия ограничивают

выделение продуктов деления из сердцевин, содержащих делящиеся нуклиды или нуклиды-размножители. Пиролитический графит эффективно удерживает газы (криптон и ксенон), в то время как слой карбида кремния не позволяет диффундировать твердым продуктам деления (Cs, Sr, Ba, Ag и др.). SiC является идеальным конструкционным материалом — его характеризует низкое сечение захвата нейтронов, высокая способность удержания твердых продуктов деления, высокая прочность и низкая ползучесть вплоть до 900 °С. Недостаток, связанный с высокой хрупкостью карбида кремния, преодолевают, капсулируя его внутри слоя плотного пирографита. В среднем сферический топливный компакт содержит примерно 11 000 многослойных топливных частиц. Активная зона реактора THTR состояла из 360 тысяч таких топливных элементов, образовавших взвешенный слой частиц. В модульных высокотемпературных газоохлаждаемых реакторах в СССР и Китае также использовались активные зоны, состоящие из сферических топливных элементов подобной конструкции.

Топливный элемент блочного типа (см. рис. 31, б) представляет собой шестиугольную призму длиной 793 мм и шириной 360 мм. Он содержит 102 канала охлаждения диаметром 15,9 мм и 210 закрытых топливных каналов диаметром 12 мм, заполненных стержнями с топливными микросферами. Активная зона реактора Fort St. Vrain, например, содержала около 20 т топливных микросфер на основе (Th, U)C₂ с высокообогащенным ураном и ThC₂, размещенных в 1500 шестиугольных призматических топливных элементах.

Важно отметить, что топливные микросферы с многослойными покрытиями, изготовленные из сердцевин ThO₂ или ThC₂, а также содержащие делящиеся нуклиды (низкообогащенный уран или ²³³U) (Th, U)O₂ или (Th, U)C₂, используются как для изготовления сферических, так и блочных топливных элементов. Исходные топливные сердцевинки получают золь-гель методом из азотно-кислых растворов с последующим восстановлением при 900 °С и спеканием при 1500 °С. Для производства топливных частиц, содержащих карбиды, перед процессом гелеобразования к золю добавляют сажу, и полученный таким образом гидратированный золь с гомогенной смесью частиц оксида и углерода спекают при 1400–1500 °С. Нанесение многослойных покрытий осуществляют в реакторах кипящего слоя в атмосфере различных углеводородов и метилтрихлорсилана CH₃SiCl₃ (см. рис. 32). Для образования буферного графитового слоя процесс ведут при 1100–1400 °С, исполь-

зую смесь аргона и ацетилена. Внутренний слой из пирографита формируется при 1370–1470 °С в атмосфере пропена C_3H_6 и аргона. Для нанесения покрытия из карбида кремния осуществляют выдержку заготовок при 1500–1570 °С в присутствии метилтрихлорсилана. В качестве газа носителя при образовании SiC используют аргон-водородную смесь. Параметры процесса получения внешней оболочки из пирографита не отличаются от таковых для случая нанесения внутреннего слоя.

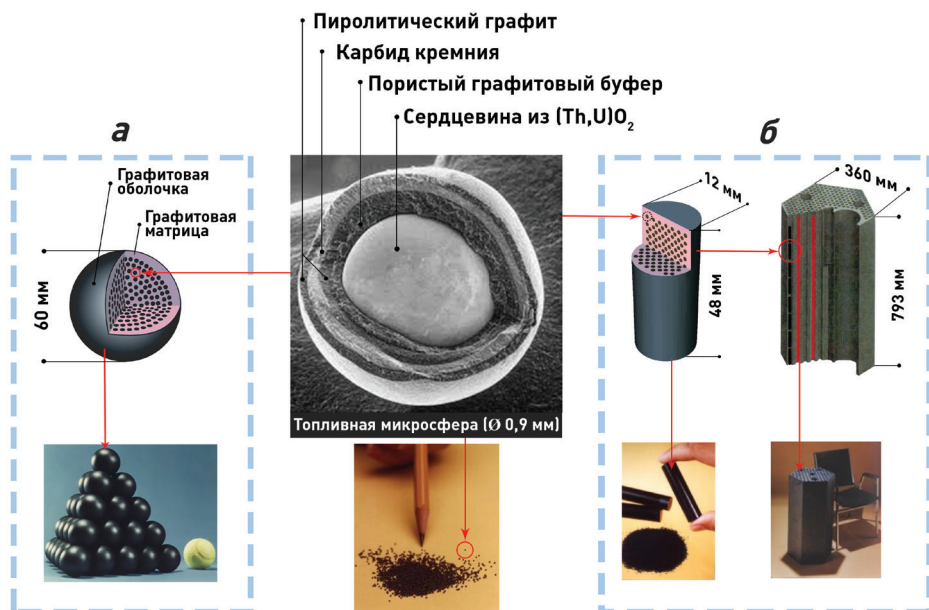


Рис. 31. Конструкция топливной микросферы и топливные элементы для высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов¹:

a — ТЭ сферического типа, *б* — топливный стержень и ТЭ блочного типа

Многослойные топливные частички при 160 °С внедряют в форму из углеродной матрицы, в состав которой входят 47 % нефтяного пека, 38 % графитового наполнителя, 10 % октадеканола и 5 % полистирола. При охлаждении композит застывает, после чего проводят его коксование при 900 °С с целью разложения органических соединений и получения спеченного углерода. На следующем этапе полученные компакты для стабилизации нагревают до 1650 °С.

¹ TRISO Particles: The Most Robust Nuclear Fuel on Earth. JULY 9, 2019. URL: <https://www.energy.gov/ne/articles/triso-particles-most-robust-nuclear-fuel-earth>; Fuel sphere overview [текст, статья]. URL : <https://www.thorium100.com/Pebbles.php> (дата обращения: 22.11.19).

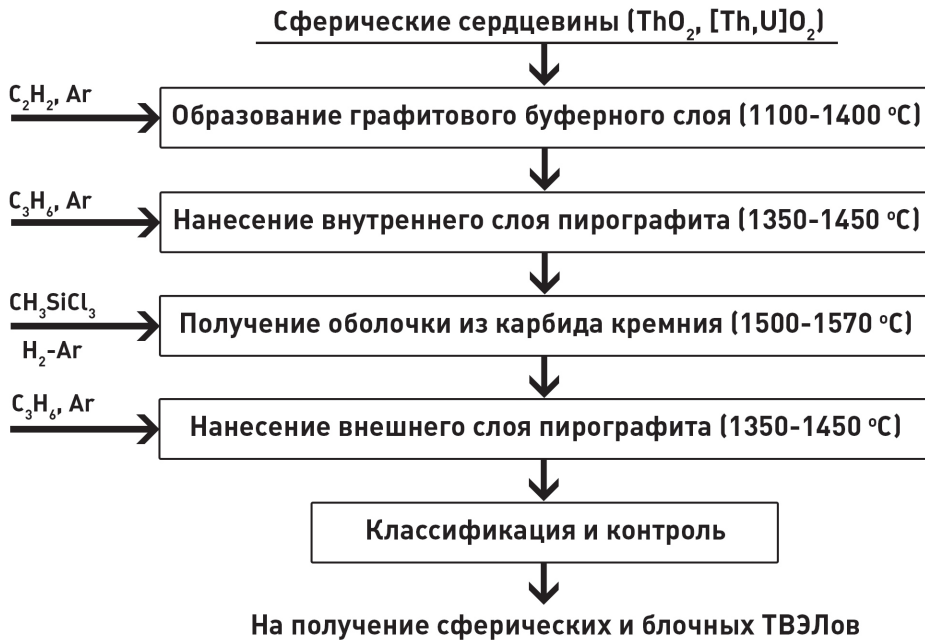


Рис. 32. Схема получения многослойного топлива для реакторов типа HTGR

Для получения сферических топливных элементов подготовленные заготовки формируют в резиновых пресс-формах методом изостатического прессования при начальном давлении 30 МПа, а затем окончательно компактируют при 300 МПа. Полученные таким образом заготовки топливных элементов карбидизируют при 800 °С, а затем подвергают термической обработке при 1950 °С.

9.7. Ториевое топливо для солевых реакторов

Одной из привлекательных ядерно-энергетических установок, работающих на ториевом топливе, является тепловой реактор-размножитель на расплавленных солях (MSBR). Он способен достигать коэффициента воспроизводства 1,07 и полной тепловой эффективности около 40 %. Топливо реактора MSBR представляет собой расплавленную смесь UF_4 , LiF , BeF_2 и ThF_4 . Фторид урана является делящимся

материалом, необходимым для достижения критичности. Фториды лития и бериллия применяются в качестве солевого носителя, разбавителя и для поддержания достаточно низких температур плавления и вязкости расплава. Чтобы уменьшить потери нейтронов из-за их возможного захвата ${}^6\text{Li}$, литий в своем фториде должен быть обогащен по изотопу ${}^7\text{Li}$ до степени 99,995 %. В качестве замедлителя в реакторе используется графит, заполняющий основной объем активной зоны. Расплавленная соль проходит через отверстия в графитовом блоке и занимает от 10 до 15 % активной зоны. Сама активная зона с верхними, нижними и радиальными графитовыми отражателями установлена в реакторный резервуар, изготовленный из коррозионно-стойкого сплава (в реакторе MSRE в Оак-Ридже использовался хастеллой N). Теплоносителем в реакторах-размножителях на расплавленных солях является сам расплав, который переносит тепло во второй контур с промежуточным теплоносителем $\text{NaF}-\text{NaBF}_4$, который, в свою очередь, направляется на парогенератор.

Предполагается, что топливная солевая смесь в реакторе MSBR должна постоянно перерабатываться в режиме онлайн на радиохимическом заводе. Непосредственная переработка также позволит удалять ${}^{233}\text{Pa}$ и продукты деления, обладающие высоким сечением захвата нейтронов и влияющие на общий нейтронный баланс. Таким образом, ожидается, что затраты на топливный цикл будут ниже, чем в других реакторных системах.

Без обеспечения непрерывной переработки ядерного топлива реактор не будет являться размножителем, однако и в этом случае при приемлемых затратах возможно достижение коэффициентов воспроизводства, равных 0,85–0,90.

Солевой реактор также может выполнять функции конвертера ${}^{232}\text{Th}$ в ${}^{233}\text{U}$. При этом топливная солевая смесь будет перерабатываться партиями с интервалом 6–10 лет для извлечения ${}^{233}\text{U}$.

Следует указать, что вместо урана в реакторах-размножителях и реакторах-конвертерах на расплавленных солях для инициирования ядерной реакции и поддержания концентрации делящегося материала весьма эффективно может использоваться плутоний.

10. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТОРИЯ И ЕГО РАФИНИРОВАНИЕ

В технологии производства чистого металлического тория могут быть выделены следующие пределы:

- получение тория технической чистоты;
- рафинирование тория;
- получение слитков или изделий из тория или его сплавов.

Основным технологическим приемом производства металлического тория технической чистоты является высокотемпературное металлотермическое восстановление оксида тория кальцием, тетрафторида тория кальцием и тетрахлорида тория магнием.

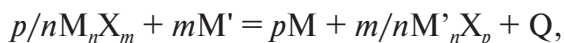
Электролитическое получение тория реализуют в расплавленных солевых электролитах $KThF_5-NaCl$, $ThF_4-NaCl-KCl$ и $ThCl_4-NaCl-KCl$.

Для рафинирования редких металлов применяют электролиз, диссоциацию иодидов, плавку в глубоком вакууме и разнообразные кристаллофизические методы (направленная кристаллизация, зонная плавка, вытягивание монокристаллов из расплава). Из всех этих способов в технологии производства тория используется метод иодидного рафинирования.

В большинстве производств редких металлов, в частности металлического тория, практически нет типовых аппаратов восстановления и рафинирования. Как правило, они создаются при необходимости предприятиями и проектными организациями. В конструкциях установок учитывается не только характер процесса, но и масштаб производства. Вследствие этого в литературе сведения по аппаратурному оформлению производств тория достаточно скудные, причем в большинстве случаев приводятся схемы аппаратов.

10.1. Металлотермическое восстановление оксидов и галогенидов тория

Металлотермические процессы — это процессы восстановления металлов из их соединений более активными металлами, протекающие с выделением тепла. Химизм процесса может быть выражен уравнением



где M_nX_m — восстанавливаемое соединение; M' — металл-восстановитель, M'_nX_p — образующееся соединение (шлак).

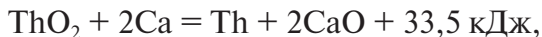
10.1.1. Восстановление оксидов тория кальцием

Термодинамические свойства реагирующих и образующихся веществ, особенности организации процесса восстановления, кинетические закономерности металлотермических реакций определяют возможность получения металла. Совокупность перечисленных факторов влияет на параметры металлотермического восстановления и результат процесса. Важным вопросом является выбор восстановителя и восстанавливаемого соединения. Высокая химическая активность тория, чувствительность к действию влаги и воздуху, так же как его высокая температура плавления, создают дополнительные трудности при металлотермическом получении тория. Ниже описаны способы металлотермического восстановления тория, апробированные в промышленном масштабе.

10.1.2. Восстановление оксидов тория кальцием

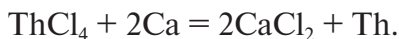
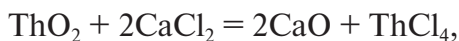
Способ восстановления оксида привлекает внимание относительной простотой приготовления исходных продуктов и их негигроскопичностью.

Попытки многих исследователей восстановить диоксид тория магнием, кремнием, алюминием и углеродом, углеродом в атмосфере водорода при 800–1000 °С, водородом при высоком давлении и температуре 2500 °С и натрием в присутствии хлористого бария не дали положительных результатов. Перспективным оказался метод восстановления диоксида тория металлическим кальцием



поэтому данный процесс детально изучался многими исследователями.

В результате многочисленных исследований наиболее перспективной оказалась технология восстановления оксида тория металлическим кальцием в присутствии хлорида кальция. Последний частично растворяет оксид кальция, снижая тем самым температуру плавления шлака, а это способствует укрупнению частиц тория. Предполагается также каталитическое действие хлорида, состоящее в образовании хлорида тория:



Химически чистый, не содержащий влаги хлорид кальция смешивается с оксидом тория и металлическим кальцием. Соотношение оксида тория и хлорида кальция составляет примерно 1 : 4. Кальций берется с 25 % избытком от стехиометрии. При работе без добавки CaCl_2 избыток восстановителя при той же степени извлечения тория должен быть значительно больше (примерно 100 % от теоретического количества). Для улучшения контакта между реагирующими компонентами и лучшего использования объема аппарата рекомендуется брикетирование исходной смеси.

Большинство примесей в исходных продуктах частично переходят в готовый металл. Поэтому к чистоте реагентов предъявляются высокие требования.

Восстановление ведется в инертной атмосфере в аппарате, конструкция которого схематично показана на рис. 33. После нагрева до 1000–1200 °С производится выдержка, необходимая для обеспечения полноты реакции. Охлажденные и измельченные продукты реакции для удаления шлака и избытка кальция обрабатываются последовательно водой и разбавленной соляной кислотой. Затем для удаления тонких фракций ториевый порошок промывают на концентрационных столах. Прямое извлечение тория в отмытый порошок составляет около 90 % от его содержания в исходном оксиде. Частицы кальциетермического порошка имеют дендритоподобную структуру и представляют собой спекшиеся поликристаллические конгломераты.

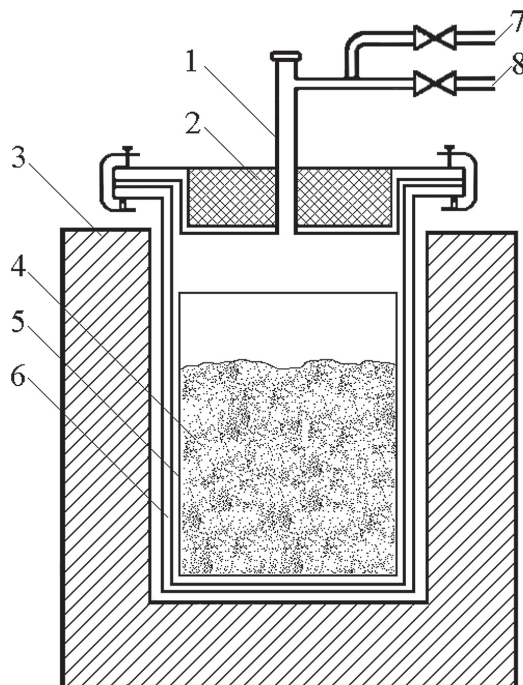


Рис. 33. Принципиальная схема аппарата для восстановления диоксида тория кальцием [2]:

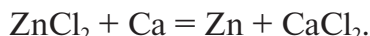
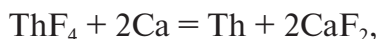
- 1 — крышка с патрубком для присоединения к вакуумной системе или системе питания аргоном, 2 — теплоизоляция, 3 — печь, 4 — шихта, 5 — тигель из стали с молибденовым покрытием или футерованный оксидом кальция, 6 — реакционный аппарат из нержавеющей стали, 7 — патрубок для выпуска аргона, 8 — патрубок к вакууму

10.1.3. Восстановление фторида тория кальцием

Способ получения тория кальциетермическим восстановлением его фторида получил широкое применение в США. Важным достоинством фторида тория является его стабильность на воздухе, относительная простота получения, высокое содержание металла, полнота восстановления. Серьезный недостаток кальциетермии фторидов — высокая температура образующихся при восстановлении шлаков.

Из-за высокой температуры плавления тория и относительно небольшого выделения тепла при взаимодействии его фторида с кальцием получить компактный металл, хорошо отделяющийся от шлака, невозможно. Чтобы обойти это затруднение, в шихту вводят добавку хлорида цинка (10 % от массы ThF_4), за счет чего выделяется до 25—

30 % общего количества тепла, необходимого для восстановления и достаточного для самопроизвольного протекания реакций:



Цинк с торием образует низкоплавкую металлическую фазу (6–7 % цинка снижают точку плавления тория примерно до 1200 °С), а хлорид кальция является флюсом для фторида кальция, снижая температуру плавления и вязкость шлака.

Восстановление проводится в герметичном аппарате под давлением (рис. 34). Реактор футеруется оксидом кальция, смесью оксидов кальция и магния или очищенным доломитом, что предохраняет торий от загрязнения железом.

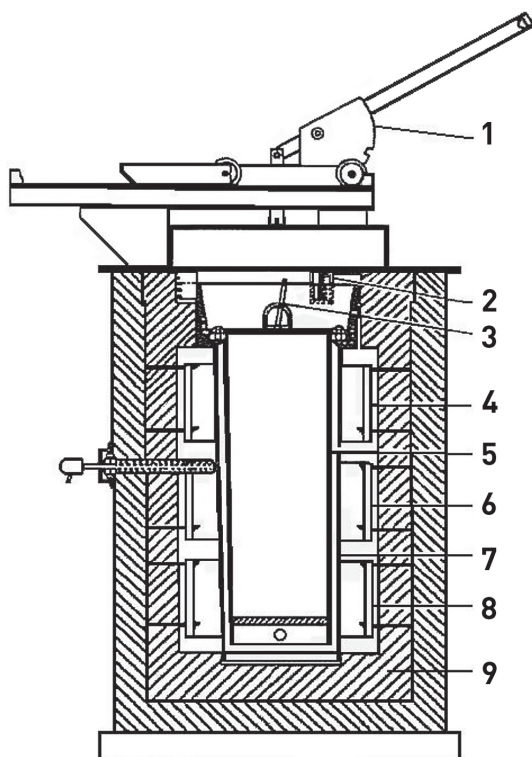


Рис. 34. Разрез установки для кальциотермического восстановления фторида тория [1]:

- 1 — механизм подъема крышки; 2 — подвеска муфеля; 3 — стержень для поднятия крышки; 4, 6 и 8 — нагревательные элементы печи; 5 — стальной тигель; 7 — муфель; 9 — теплоизоляционный кирпич

Шихту из фторида тория, стружки кальция и безводного хлорида цинка засыпают при одновременном уплотнении в тигель, покрывают графитовым диском, поверх которого насыпают слой футеровочного материала. Собранный аппарат устанавливают в печь.

Начало реакции наблюдается при нагревании стенок реторты примерно до 650°C . В результате реакции металл и шлак получаются в расплавленном состоянии с четким разделением по плотности. После охлаждения содержимое реактора извлекают и отделяют сплав от шлака.

Нагреванием слитка в стальной вакуумной реторте до 1100°C легко отделяется цинк, а торий остается на дне реторты в виде губки.

10.1.4 Восстановление хлорида тория магнием

При восстановлении хлоридов тория получают низкоплавкие хлоридные шлаки, которые хорошо растворяются в воде и легко могут быть отделены от тория промывкой. В этом преимущество хлоридов тория по сравнению со фторидами. В то же время хлориды тория гидролизуются на воздухе, присутствие в них диоксида и оксихлорида тория значительно повышает содержание кислорода в металлическом тории. Поэтому для получения металла высокой чистоты необходима предварительная сублимация хлоридов тория.

Многие исследователи изучали различные варианты термического восстановления ThCl_4 , KThCl_5 , NaThCl_5 , NH_4ThCl_5 , смеси ThCl_4 и ThOCl_2 натрием, калием, гидридом лития, алюминием, кальцием и магнием. Однако наиболее эффективным оказался способ восстановления паров тетрахлорида тория магнием. Схема печи и реторты для восстановления паров ThCl_4 показана на рис. 35. Устройство печи позволяет поддерживать температуру тигля с магнием и тарелок с ThCl_4 на различных уровнях. При $825\text{--}925^{\circ}\text{C}$ хлорид тория испаряется и пары реагируют с жидким магнием, взятым с 65 %-ным избытком. В результате реакции, проходящей при $750\text{--}825^{\circ}\text{C}$, образуется губка тория. Конденсацию паров тетрахлорида тория на крышке реторты предотвращают нагреванием внутренней части крышки, заходящей в реторту. Шлак из MgCl_2 и избыток восстановителя отделяют от губки тория возгонкой при температуре печи 950°C и остаточном давлении меньше $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. (см. рис. 36). При $800\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ упругость пара тория во много раз меньше упругости паров магния и шлака из MgCl_2 , что позволяет очищать губку тория и получить довольно чистый металл.

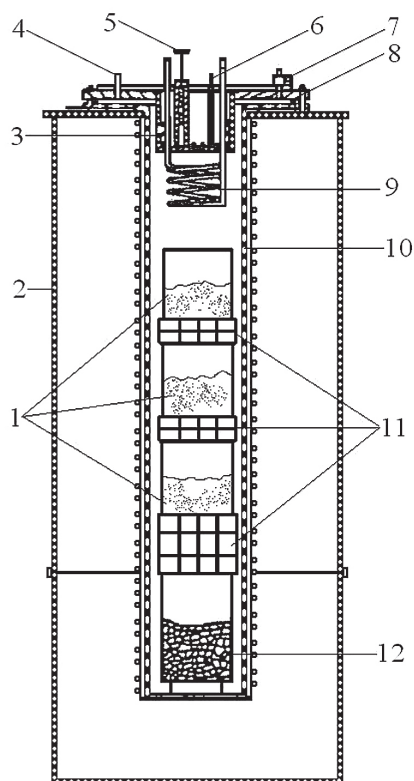


Рис. 35. Схема установки для магнитермического восстановления ThCl_4 по методу Кроля [1]:
1 — тигли с ThCl_4 , 2 — двухзонная печь, 3 — нагреватель крышки, 4 — патрубок для подсоединения к вакууму, 5 — предохранительный клапан, 6 — карман для термопары, 7 — патрубок для впуска аргона, 8 — охлаждаемое уплотнение фланца крышки, 9 — змеевиковый конденсатор, 10 — реторта, 11 — перегородки, 12 — тигель с магнием

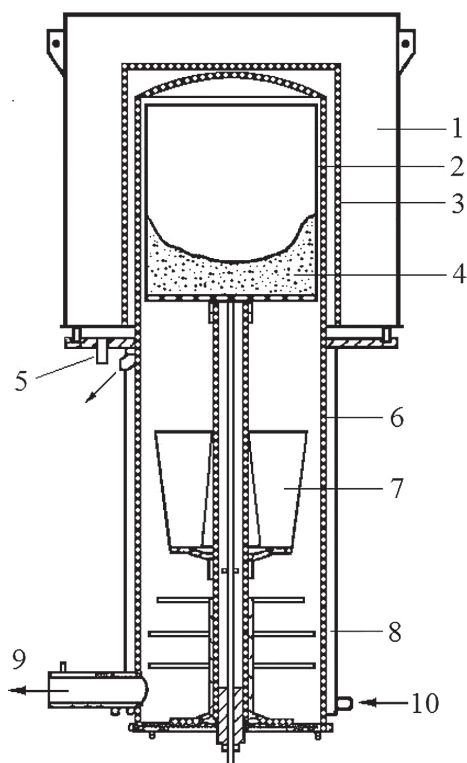


Рис. 36. Схема установки для вакуумтермической очистки ториевой губки [1]:

1 — съемная электропечь, 2 — тигель с губкой, 3 — нагревательный элемент, 4 — губка, 5 — патрубок для подсоединения к контрвакууму, 6 — корпус реторты, 7 — сборник для MgCl_2 , 8 — холодильник, 9 — патрубок для подсоединения к вакууму, 10 — патрубок для воды

Губку тория подвергают дроблению и прессуют в брикеты, которые затем сваривают в расходные электроды и плавят в дуговой печи. Выход металла в слиток составляет около 95 %. Основными трудностями данного процесса являются: исключительная агрессивность тетрахлорида тория по отношению к материалам аппаратуры при температурах испарения, сложность получения безводного хлорида тория

достаточно высокой чистоты и трудность обращения с ThCl_4 из-за его гигроскопичности.

10.2. Электролитическое получение тория

Электролиз является весьма продуктивным и эффективным способом в производстве многих металлов. Для получения таких электроотрицательных с электрохимической точки зрения металлов, как торий, получение которого из водных сред невозможно, необходимо подвергать электролитическому разложению солевые расплавы. При электролизе расплавленных солей с твердым катодом торий осаждается в порошкообразном виде. При электролизе с расплавленным жидким катодом он образует сплав, из которого после удаления второго компонента получается губка или порошок.

Дополнительную сложность электролитическим методам получения тория придает склонность его соединений к процессам гидролиза.

Как и в металлотермии, разработанной и «стандартной» аппаратуры для электролиза расплавов практически не имеется. Наиболее «устоявшимися» можно считать аппараты получения лития, магния, кальция и алюминия. Однако их использование в ториевой технологии невозможно по причине существенно большей температуры плавления металла.

Промышленные и опытно-промышленные установки по электролитическому получению тория из расплавленных солей непродолжительное время функционировали в США, Великобритании и СССР в экспериментальных режимах. В настоящем разделе обобщены полученные в разных странах экспериментальные данные по производству тория методом электролиза.

10.2.1. Электролиз фторида тория

Наиболее широкое применение в промышленности получил электролиз фторида тория или его комплексного фторида KThF_5 в расплаве хлоридов щелочных металлов. Электролиз фторидно-хлоридного электролита тория производится в открытых ваннах, представляющих собой графитовые тигли, одновременно выполняющие роль анода. Осаждение тория производится на твердом стальном катоде или элек-

троды с молибденовым покрытием при температуре 750–800 °С. Получающийся катодный продукт представляет собой смесь кристаллов тория с затвердевшим электролитом. Электролизная ванна работает непрерывно до полного износа футеровки.

Извлеченный из ванны катодный осадок содержит примерно 50 мас. % электролита. Его подвергают дроблению на куски и обработке водой в специальных лопастных мельницах. Полученная таким образом пульпа проходит через серию гидравлических классификаторов, в которых отделяются крупные конгломераты кристаллов металла и неразрушенные сrostки кристаллов с электролитом. После классификаторов пульпу подают на концентрационные столы, на которых происходит деление на три продукта: порошок тория, оборотный промежуточный продукт и шламы. Порошок тория очищают от железа магнитной сепарацией, промывают разбавленной азотной кислотой, снова промывают водой, обезвоживают, сушат и перерабатывают в компактный металл. Сливы концентрационных столов и шламы направляют на металлургическую переработку вместе с другими отходами этой стадии производства.

Устойчивый выход по току (70–80 %) может быть достигнут при катодной плотности тока около 20 А/дм². Критическое значение анодной плотности тока (до наступления анодного эффекта) составляет примерно 0,5 А/дм². Выход по току и по металлу сильно зависит от температуры электролита. При температуре до 500 °С выход по току очень мал. Повышение температуры до 725–750 °С позволяет достичь 70–80 %-ный выход по току и по металлу. При этом получается порошок тория наибольшей крупности. При дальнейшем повышении температуры электролита выход по току и по металлу снова падает, а количество мелкодисперсной фракции в электролитическом порошке увеличивается.

В начальный период электролиза расплав представляет собой тройную фторидно-хлоридную систему NaCl–KCl–ThF₄, в которой существуют ионы Th⁴⁺, Na⁺, K⁺, Cl[–] и F[–]. Разряжающиеся на катоде ионы тория будут стремиться не только к осаждению, но и к взаимодействию с электролитом. При этом образуются ионы Th³⁺, Th²⁺, т. е. металлический торий неустойчив в присутствии ThCl₄. В тот момент, когда приэлектродный слой становится истощенным ионами Th⁴⁺, на катоде должен осаждаться металлический торий. Однако даже в этих условиях электролизная ячейка не будет равновесной и ионы низшей ва-

лентности должны медленно диффундировать в анолит, где они снова будут окисляться выделяющимся на аноде хлором до Th^{4+} .

Таким образом, суммарные реакции электролиза в свежем хлоридно-фторидном электролите можно представить в виде следующих уравнений:



Механизм электролиза совершенно изменяется при непрерывном ведении процесса, когда электролит обогащается фтором, связанным в соединения NaF и KF . В этом случае загружаемый в ванну ThF_4 вступает в комплексные соединения типа KThF_5 , NaKThF_6 и др., соответствующие наиболее прочным соединениям в двойных и тройных системах фторидов натрия, калия и тория. Напряжение разложения комплексных фторидов намного выше, чем напряжение разложения простых солей. В результате торий на катоде из такого электролита начинает осаждаться, если концентрация его в электролите не ниже 40–43 мас. %, в противном случае на катоде выделяются щелочные металлы. Суммарная реакция электролиза в обедненном хлором электролите, представляющаяся как



сопровождается сильным сгоранием анода и неустойчивым режимом из-за возникающих анодных эффектов. Для исключения этих негативных явлений наряду с введением фторида тория в ванну периодически вводят хлориды натрия и калия. Образующиеся в процессе электролиза фториды натрия и калия выводятся из него с катодным продуктом. Таким образом, в электролизной ванне поддерживается постоянная фторидность (интегральная концентрация фтор-ионов). Кратность обмена электролита в электролизере равна примерно 2,5 суток.

В процессе электролиза происходит очистка тория от ряда примесных элементов, имеющих более электроотрицательные потенциалы выделения на катоде. К таким примесям относятся редкоземельные металлы (РЗМ), содержание которых в катодном металле снижается в 60–80 раз по сравнению с их концентрацией в исходном фториде. Примеси, более электроположительные, чем торий (Zr , Fe , Cu , Mn и др.), полностью осаждаются на катоде и загрязняют металлический торий.

10.2.2. Электролиз хлорида тория

В отличие от электролиза фторида тория, в котором состав электролита меняется в ходе процесса в связи с накоплением фторидов натрия и калия, электролиз хлорида тория не сопровождается изменением состава расплава за исключением уменьшения концентрации тория. Это обстоятельство делает возможным организацию непрерывного процесса электролиза, что весьма важно для любого промышленного производства. Кроме того, в ходе электролиза хлоридных ванн меньше разрушаются аноды и проще отделение электролита от порошка, т. к. хлориды щелочных металлов и тория хорошо растворимы в воде.

Недостатком метода электролиза хлоридных торийсодержащих расплавов является сложность приготовления электролита, а также большие потери катодного осадка тория за счет его осыпания в ванну.

Для получения безводного тория предложен метод, основанный на термическом разложении комплексного соединения $(\text{NH}_4)_2\text{ThCl}_6$, которое кристаллизуется из концентрированных соляно-кислых растворов хлорида тория, содержащих хлористый аммоний. Полученный таким образом хлорид тория разбавляют до концентрации тория 10–15 мас. % и подают в электролизную никелевую ванну, футерованную графитом. Герметизацию ванны обеспечивают образованием гарнисажа — замороженного на стенках электролизера электролита. Катодом служит съемный стальной цилиндр с приваренным к нему никелевым стержнем. Анодом является графитовый корпус электролизера. Ванну нагревают за счет пропускания переменного тока через V-образный нагреватель, монтированный из графитовых стержней. После расплавления электролита на ванну подают рабочее напряжение и ведут электролиз при катодной плотности тока 25–30 А/дм². При соблюдении этих условий на катоде выделяется крупнокристаллический торий. По мере осаждения порошка его на катоде периодически снимают.

Процесс электролиза осуществляют непрерывно и ведут в атмосфере аргона для того, чтобы избежать быстрого окисления тория. Рабочая температура процесса поддерживается в интервале 780–860 °С. Катодный осадок содержит 50–60 % кристаллов металлического тория, связанных затвердевшим электролитом. После отделения осадка от катода его подвергают дроблению. Измельченный материал выщелачивают водой в противоточных аппаратах, после чего порошок обрабатывают последовательно разбавленной серной кислотой и водой для удаления гидролизированных солей тория и следов серной кислоты соответственно.

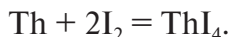
При оптимальном режиме электролиза и чистых исходных материалах этим методом получают порошок тория чистотой свыше 99,9 % с 75 %-ным выходом по току и 90 %-ным извлечением. Размер частиц порошка, полученного хлоридным электролизом, изменяется от 74 до 833 мкм. Порошки тория превращают в компактный металл плавкой в дуговой печи или методом порошковой металлургии.

Примеси циркония, железа, никеля, кобальта и марганца полностью переходят на катод. РЗМ в хлоридной ванне также частично осаждаются вместе с торием, т. к. их хлориды имеют напряжение разложения, близкое к таковому для хлорида тория. В этом отношении электролиз из хлоридно-фторидных ванн имеет несомненное преимущество перед хлоридным электролизом, т. к. производит дополнительную тонкую очистку тория.

10.3. Иодидное рафинирование тория

Для получения тория высокой чистоты применяют метод иодидного рафинирования. Этот способ позволяет производить глубокую очистку от неметаллических примесей, например, от кислорода и фтора — примерно в 20 раз, от азота — в три раза, от углерода — в шесть раз. При этом содержание примесей РЗМ в иодидном тории уменьшается примерно в пять раз; меди, железа и никеля — примерно в два раза, а примеси щелочных металлов, всегда присутствующие в электролитном металле, не обнаруживаются спектральным анализом.

Иодидное рафинирование тория основано на использовании типичной транспортной реакции (первая зона, низкие температуры (T_1) — 455–485 °C)



Затем пары ThI_4 переносятся в другую зону, где идет обратный процесс (вторая зона, высокие температуры (T_2) — 1200–1300 °C)



Между зонами имеется разность температур и градиент концентраций, что является движущей силой процесса. В первой зоне поддерживается высокая концентрация ThI_4 , во второй зоне — низкая. При этом происходит перенос тетраиодида тория из холодной зоны в горячую.

Аппарат для иодидного рафинирования (рис. 37) представляет собой закрытую камеру, в которой установлены токоподводы, фиксиру-

ющие ториевую нить. Около стенок располагается молибденовая или нихромовая сетка, которая набивается стружкой технического тория, подлежащего рафинированию. Нить за счет пропускания электрического тока нагревается до температуры T_2 , при этом на ней протекает разложение ThI_4 на Th и I_2 . Выделившийся иод снова возвращается в первую зону и расходуется на образование иодида тория.

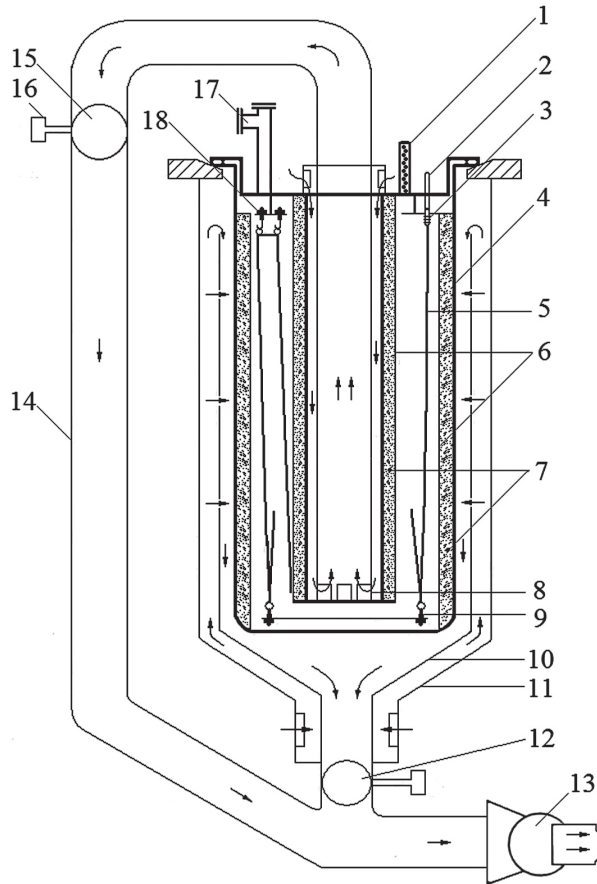


Рис. 37. Схема аппарата для иодидного рафинирования тория¹:

1 — ампула с I_2 , 2 — токоподвод, 3 — изолятор, 4 — корпус, 5 — ториевая нить, 6 — сетка (Ni—Cr, Mo), 7 — ториевая стружка, 8 — труба воздушного охлаждения (нагрева), 9 — система натяжения нити, 10, 11 — внутренняя и наружная стенка рубашки охлаждения, 12, 15 — шибера, 13 — вентилятор, 14 — трубоотвод горячего воздуха, 16 — управление шибера, 17 — тройник для присоединения аппарата к аргонно-вакуумной системе, 18 — верхняя подвеска ториевой нити

¹ Патентный поиск : сайт. URL: https://findpatent.ru/img_show/3046869.html (дата обращения: 22.11.19).

При проведении процесса необходимо создать подходящие температурные условия в зонах реакции. Наиболее благоприятные параметры: T_1 — 455–485 °С (но не выше, иначе наряду с ThI_4 начинают образовываться низшие нелетучие иодиды тория), T_2 — 1200–1300 °С.

Для сохранения постоянства температуры нити по мере увеличения ее диаметра необходимо регулировать подводимые силу тока и напряжение таким образом, чтобы величина излучаемой мощности с единицы поверхности нити оставалась постоянной. В условиях, когда можно определить истинную температуру нити, этого можно достигнуть, соблюдая соотношение

$$I^{0,33} \cdot E = K,$$

где I — сила тока, E — напряжение.

Однако истинную температуру нити определить трудно. Поэтому рабочие условия осаждения подбираются опытным путем. Так, найдено, что осаждение тория начинается при таких значениях I и E , когда $K = 0,43$ на 1 см длины нити. Практический процесс ведется при значениях $K = 0,43$ – $0,63$. При более высоких значениях K нить перегорает.

Основное преимущество рафинирования тория иодидным методом состоит в том, что металл осаждается в высоком вакууме, вследствие чего исключается загрязнение тория атмосферными газами и материалами футеровки и тиглей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Торий. Его сырьевые ресурсы, химия и технология / Г. Е. Каплан, Ю. И. Зарембо, Т. А. Успенская, И. В. Чирков. — Москва : Атомиздат, 1960. — 224 с.
2. Зеликман, А. Н. Metallургия редкоземельных металлов тория, урана : учебное пособие / А. Н. Зеликман. — Москва : Metallургиздат, 1960. — 384 с.
3. Рябчиков, Д. И. Аналитическая химия тория : монография / Д. И. Рябчиков, Е. К. Гольбрайх. — Москва : Изд-во АН СССР, 1960. — 295 с.
4. Основы metallургии. Т. 5 : Малые, благородные и радиоактивные металлы. Трансурановые элементы / Н. С. Грейвер, Н. П. Сажин, И. А. Стригин, А. В. Троицкий. — Москва : Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной metallургии, 1968. — 630 с.
5. Большаков, К. А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. II : учеб. пособие для вузов / К. А. Большаков. — Москва : Высшая школа, 1976. — 360 с.
6. Мурогов, В. М. Использование тория в ядерных реакторах / В. М. Мурогов, М. Ф. Троянов, А. Н. Шмелев. — Москва : Энергоатомиздат, 1983. — 96 с.
7. Емельянов, В. С. Metallургия ядерного горючего / В. С. Емельянов, А. Н. Евстюхин. — Москва : Атомиздат, 1964. — 450 с.
8. Гемпел, К. А. Справочник по редким металлам / К. А. Гемпел. — Москва : Мир, 1965. — 946 с.
9. Лебедев, В. М. Ядерный топливный цикл : Технологии, безопасность, экономика / В. М. Лебедев. — Москва : Энергоатомиздат, 2005. — 316 с. — ISBN 5-283-00796-0.
10. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Т. 1 / С. С. Коровин, Г. В. Зимина, А. М. Резник, В. И. Букин, В. Ф. Корнюшко. — Москва : МИСИС, 1996. — 376 с. ISBN 5-87623-014-6.
11. Зеликман, А. Н. Metallургия редких металлов / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов. — Москва : Metallургия, 1991. — 432 с. — ISBN 5-229-00743-5.

12. Михайличенко, А. И. Редкоземельные металлы / А. И. Михайличенко, Е. Б. Михлин, Ю. Б. Патрикеев. — Москва : Metallurgia, 1987. — 232 с. — ISBN 978-00-1317672-0
13. Жидкосоловые ЯЭУ : перспективы и проблемы / В. М. Новиков, В. В. Игнатьев, В. И. Федулов, В. Н. Чередников. — Москва : Энергоатомиздат, 1990. — 191 с. — ISBN 5-283-03791-6
14. Польшкин, С. И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов : учебник / С. И. Польшкин. — Москва : Недра, 1987. — 428 с.
15. Химия актинидов : монография. В 3 т. / Дж. Кац, Г. Сиборг, Л. Морсс. — Москва : Мир, 1991. — 1575 с. — ISBN 5-03-001885-9.
16. Nabashi, F. Handbook of Extractive Metallurgy. Vol. 3 : Precious metals, refractory metals, scattered metals, radioactive metals, rare earth metals / Weinheim-Chichester-New York-Toronto-Brisbane-Singapore: WILEY-VCH, 1997. — 2426 с. — ISBN-13: 978-3527287925.
17. The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. Vol. 1 / L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, J. J. Katz. — Dordrecht : Springer, 2010. — 446 p. — ISBN 978-94-007-0211-0.
18. Barghusen, J. J. Processing of Monazite Sands / J. J. Barghusen, M. Smutz // Ind. Eng. Chem. — 1958. — Vol. 50, № 12. — pp. 1754–1755.
19. Пономарев-Степной, Н. Н. Легководный ториевый реактор ВВЭР-Т / Н. Н. Пономарев-Степной, Г. Л. Лунин, А. Г. Морозов // Атомная энергия. — 1998. — № 85. — С. 263.
20. Lung, M. Nuclear science and technology: A present review of the thorium nuclear fuel cycles / M. Lung. European Atomic Energy Community, 1997. — ISBN-10: 9282789896. — ISBN-13: 978-9282789896
21. Thorium based fuel options for generation of electricity. Developments in the 1990s [Электронный ресурс] : статья / Vienna : International Atomic Energy Agency, May 2000. — URL: https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1155_prn.pdf IAEA-TECDOC-1155
22. Thorium fuel utilization: Options and trends [Электронный ресурс]: статья / Proceedings of three IAEA meetings held in Vienna in 1997, 1998 and 1999, IAEA-TECDOC-1319, Vienna, International Atomic Energy Agency // November 2002. — URL: http://www-mipp.fnal.gov/raja/energy_amplifier/iaea.pdf.
23. Thorium fuel cycle — Potential benefits and challenges [Электронный ресурс] : статья / IAEA-TECDOC-1450, Vienna, International Atomic Energy Agency, May 2005. — URL: https://www-pub.iaea.org/mtcd/publications/pdf/te_1450_web.pdf

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
1. История открытия тория и его место в периодической системе элементов.....	4
2. Применение тория	8
2.1. Неядерные области применения тория.....	8
2.2. Торий как ядерное горючее	11
2.2.1. Тяжеловодные реакторы с ториевым топливом	19
2.2.2. Высокотемпературные газоохлаждаемые реакторы	26
2.2.3. Другие типы реакторов, работавшие на ториевом топливе	28
2.2.4. Перспективы развития ториевого ЯТЦ	31
2.2.5. Использование тория в реакторах ВВЭР	33
2.2.6. Производство тория и его соединений	35
2.2.7. Потребление тория	36
2.2.8. Цена на торий и его соединения	36
3. Радиоактивные свойства тория	37
4. Свойства металлического тория	43
4.1. Физические и механические свойства тория	43
4.2. Коррозионные и химические свойства тория.....	44
5. Свойства соединений тория.....	49
5.1. Диоксид тория	49
5.2. Галогениды тория.....	51
5.3. Гидроксид тория.....	54
5.4. Сульфат тория и его гидраты	55
5.5. Нитраты тория.....	57
5.6. Фосфаты тория	57
5.7. Карбонаты тория	58

5.8. Оксалат тория	58
5.9. Гидриды тория	60
5.10. Нитриды тория	61
5.11. Карбиды тория	62
6. Сырьевые источники тория	63
6.1. Основные черты геохимии тория	63
6.1.1. Минералы тория	63
6.2. Месторождения тория.....	65
6.3. Обогащение монацитовых руд.....	67
7. Переработка монацитовых концентратов	75
7.1. Сернокислотный способ	75
7.2. Щелочной метод	86
7.3. Хлорирование монацитовых концентратов	90
8. Получение чистых соединений тория	91
8.1. Оксалатная очистка.....	91
8.2. Экстракционная очистка	93
8.3. Получение безводных фторида и хлорида тория	96
9. Производство ядерного топлива на основе оксида тория и других его соединений	102
9.1. Метод порошковой металлургии	105
9.2. Золь-гель процессы	106
9.2.1. Непосредственное осаждение аммиаком	108
9.2.2. Гомогенное осаждение гелей	110
9.3. Приготовление топлива методом вибрационного уплотнения	113
9.4. Способ пропитывания	113
9.5. Метод таблетирования золь-гелевых микросфер	114
9.6. Производство многослойного топлива	118
9.7. Ториевое топливо для солевых реакторов	121
10. Получение металлического тория и его рафинирование	123
10.1. Металлотермическое восстановление оксидов и галогенидов тория	124

10.1.1. Восстановление оксидов тория кальцием.....	124
10.1.2. Восстановление оксидов тория кальцием.....	124
10.1.3. Восстановление фторида тория кальцием	126
10.1.4 Восстановление хлорида тория магнием	128
10.2. Электролитическое получение тория	130
10.2.1. Электролиз фторида тория	130
10.2.2. Электролиз хлорида тория.....	133
10.3. Иодидное рафинирование тория.....	134
Библиографический список	137

Учебное издание

Половов Илья Борисович
Абрамов Александр Валерьевич
Камалов Роберт Валериевич

ЯДЕРНО-ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТОРИЯ

Редактор Н. П. Кубыщенко
Верстка Е. В. Ровнушкиной

Подписано в печать 21.11.2019. Формат 70×100 1/16.
Бумага писчая. Цифровая печать. Усл. печ. л. 11,6.
Уч.-изд. л. 8,3. Тираж 40 экз. Заказ 333.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5
Тел.: 8 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: 8 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: 8 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

Для заметок

